Untersuchungen der Systeme aus Natriumoleat, Phenol und Wasser

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät

der

Friedrichs-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Hansjürgen Saechtling

aus Pirna in Sachsen

Tag der mündlichen Prüfung: 21. VII. 1932

Tag der Promotion: 7. X. 1932

Dresden und Leipzig 1932

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

526

Referenten:

Professor Dr. Bodenstein

Professor Dr. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in der **„Kolloid-Zeitschrift“**, Band LX, Heft 2 u. 3. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff,** Dresden und Leipzig.)

Meiner lieben Mutter
in herzlicher Dankbarkeit
gewidmet!

INHALTS-VERZEICHNIS

A. Allgemeiner Teil. Seite

I. Einleitung 5
II. Natriumoleat—Wasser-System 6
III. Phenol—Wasser-System 8
IV. Natriumoleat—Phenol-System 10
V. Das ternäre System Natriumoleat—Phenol—Wasser . . . 11
VI. Natriumoleat—Wasser-Gemische mit Säurezusatz 20
VII. Wechselwirkungen des Natriumoleats und Phenols in wässeriger Lösung 21
VIII. Zusammenfassung 21

B. Experimenteller Teil 23

Lebenslauf 32

A. Allgemeiner Teil.

I. Einleitung.

Beobachtungen an einem quaternären System von Phenol-Natriumoleat-Xylol-Wasser[1]) erforderten die Annahme, daß zwischen Phenol und Natriumoleat in wässeriger Lösung Wechselwirkungen bestehen müssen. Ein Gemisch, welches in wasserfreiem Zustande die Zusammensetzung

Xylol	39,94 Proz.
Phenol	12,91 Proz.
Natriumoleat	7,15 Proz.

besaß, zeigte nämlich beim Zusatz steigender Wassermengen folgendes Verhalten: Bei 25° entstand bei einem Wasserzusatz von 0—4,66 Proz. ein homogenes Gemisch. Betrug die Wassermenge 4,66—21,8 Proz., so bildete sich eine wenig stabile Emulsion vom Typus „Wasser in Öl" (W/Ö). Zwischen 21,9 und 24,9 Proz. Wasser wurde abermals ein homogenes Gebiet beobachtet. Oberhalb 24,9 Proz. Wasser bildete sich eine mit steigender Wassermenge stets stabiler werdende Emulsion vom Typ „Öl in Wasser" (Ö/W). Bei dem Übergang durch das zweite homogene Gebiet tritt also Phasenumkehr ein[2]). Eine Teerölemulsion ähnlicher Zusammensetzung zeigte prinzipiell gleiches Verhalten. Durch die späteren Arbeiten von Jenčič[3]) über Teerölemulsionen wurden diese Befunde restlos bestätigt.

Die Deutung dieses Verhaltens wurde aus der mizellaren Struktur des Natriumoleats und aus dessen Solvatationsverhältnissen hergeleitet[4]). Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf das gegenseitige Verhalten des Natriumoleats und Phenols gerichtet. Das Phenol ermöglicht einerseits, daß das ganz oder teilweise hydratisierte Natriumoleat sich in der Xylolphase löst, anderseits, daß das xylolsolvatisierte Natriumoleat vom Wasser aufgenommen wird. Außerdem nimmt es auch selbst an der Solvatation teil. Vermutlich kann die allgemeine Zusammensetzung der Seifenmizelle durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$(NaOl)_m (Ol')_n (H_2O)_x (Xylol)_y (Phenol)_z .$$

Unentschieden bleibt dabei, ob die solvatisierenden Moleküle eine homogene Solvathülle bilden, ob die verschiedenen Moleküle an verschiedenen Stellen der Mizelle angelagert werden oder ob einzelne oder auch alle Molekülarten auch permutoid in die Mizelle eindringen. x, y, z verändern sich mit zunehmendem Wassergehalt; bei starker Verdünnung wird zunächst y gleich Null, während z sich viel langsamer diesem Werte nähert.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Phasenverschiebungen in dem quaternären Gemisch Xylol-Phenol-Natriumoleat-Wasser, sowie seiner Viskosität in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Temperatur bestätigen die entwickelte Arbeitshypothese. Trotzdem besteht die Notwendigkeit, die binären und ternären Systeme, die man aus den Komponenten des quaternären Systems bilden kann, eingehenden physikalisch-chemischen Untersuchungen zu unterziehen, um in die inneren strukturellen Vorgänge tieferen Einblick zu gewinnen. Da anscheinend, wie bereits erwähnt wurde, die Wechselwirkung des Phenols und Natriumoleats von ausschlaggebender Bedeutung ist, wurde hier die Untersuchung der binären Systeme aus Natriumoleat, Phenol und Wasser und des ternären Systems Natriumoleat-Phenol-Wasser in Angriff genommen. Dies war um so mehr geboten, als neben den in der Arbeitshypothese angenommenen chemisch-physikalischen Vorgängen auch noch rein chemische Wechselwirkungen in Betracht kommen könnten. Es besteht nämlich die Möglichkeit, daß das Phenol als freie Säure die Ölsäure des molekular gelösten Natriumoleats unter Bildung von Natriumphenolat und saurer Seife gemäß der Gleichung

$$x\,NaOl + y\,C_6H_5OH \rightleftarrows y\,C_6H_5ONa + (NaOl)_{x-y}(OlH)_y$$

verdrängt. Während in den reinen Seifenlösungen saure Seifen in größerer Menge nur bei relativ starker Verdünnung entstehen können, wäre hierdurch die Möglichkeit dazu auch in konzentrierteren Lösungen gegeben.

In der vorliegenden Arbeit wurde es unternommen, zunächst mit Hilfe von isomanen Vis-

[1]) J. Weichherz, Koll.-Ztschr. **49**, 158 (1929).
[2]) J. Weichherz, Koll.-Ztschr. **58**, 214 (1932).
[3]) S. Jenčič, Koll.-Ztschr. **55**, 212 (1931).
[4]) J. Weichherz, a. a. O.

kositätsmessungen[5]) die genannten Systeme zu erforschen. Obwohl besonders bei Gemischen mit höherem Gehalt an Natriumoleat mit sehr hohen, im Ostwald-Viskosimeter bei kleinem Druck praktisch unmeßbaren Viskositäten zu rechnen war, bestand doch die Möglichkeit, ein beträchtliches Gebiet zu untersuchen. Wenn auch die untersuchten Systeme zweifelsohne besonders im höheren Konzentrationsgebiet starke Strukturviskosität zeigen, wurde doch vorgezogen, zunächst nur isoman zu viskosimetrieren, um die Eigenschaften des gesamten Systems mit Hinblick auf das erwähnte quaternäre System in erster Annäherung zu ermitteln. Die Druckviskosimetrie des Systems bildet den Gegenstand späterer Untersuchungen.

In der Literatur findet man über dieses System nur wenig Angaben. Zum ersten Male wurde es von Timmermanns[6]) im Rahmen einer größeren Arbeit über die kritische Lösungstemperatur ternärer Gemische vom Standpunkt der Phasenlehre aus untersucht. Er stellte fest, daß Substanzen, deren Löslichkeit in Phenol und Wasser nicht wesentlich verschieden ist, die kritische Lösungstemperatur des Phenols in Wasser erniedrigen. So wird z. B. die kritische Lösungstemperatur eines Gemisches mit 36,5 Proz. Phenol durch Zusatz von 1,75 Proz. Natriumoleat von 65,3° auf 25,8° herabgesetzt. Bailey[7]) untersuchte die Einwirkung von Natriumoleat auf die Löslichkeit von Phenolen in Wasser. Er bestimmte im gesamten Konzentrationsbereich von 0—100 Proz. Phenol diejenigen Natriumoleatmengen, die die kritische Temperatur auf 0, 20, 40 und 60° herabsetzen. Diese Mengen sind sehr klein. Für die Erniedrigung auf 20° findet er folgende Werte:

7,9	9,8	10,3	13,2	16,5	22,9 Proz. Phenol
—	0,2	0,3	0,6	1,0	1,4 Proz. Na-Oleat
	41,2	59,7	62,6	70,8	71,4 Proz. Phenol
	2,3	3,1	2,8	0,4	— Proz. Na-Oleat

Von Laing[8]) wurde die Beobachtung gemacht, daß Phenol den sogenannten Schmelzpunkt des Natriumoleatkoagels erniedrigt. Es ist interessant zu erwähnen, daß nach den Untersuchungen Laing's am Natriumpalmitat dieses Phenol in beträchtlicher Menge adsorbiert.

Diese wenigen Angaben, die einzigen, die über das ternäre System in der Literatur zu finden sind, ermöglichen keinen tieferen Einblick in seine Struktur. Es geht aus ihnen nur hervor, daß das System ein homogenes und ein kleines heterogenes Gebiet besitzt, das bei höherer Temperatur völlig verschwindet.

[5]) Vgl. Wo. Ostwald, Ztschr. phys. Chem. **111**, 62 (1924).

[6]) J. Timmermanns, Ztschr. phys. Chem. **58**, 129 (1907).

[7]) Ch. R. Bailey, Journ. Chem. Soc. **119**, 1669 (1921).

[8]) M. E. Laing, Journ. Chem. Soc. **123**, 2579 (1923).

Die vorliegenden Arbeiten wurden mit der Untersuchung der binären Systeme begonnen.

II. Natriumoleat-Wasser-System.

Systematische Untersuchungen der Viskosität von Natriumoleatlösungen sind nicht bekannt. Es sei erwähnt, daß Kurzmann[9]) solche Messungen an Kaliumoleatlösungen im Konzentrationsgebiet zwischen 0 und 20 Proz. bei Temperaturen zwischen 20 und 90° durchgeführt hat. Dabei erhielt er sowohl für die Temperaturabhängigkeit der relativen Viskositäten (η) bei den einzelnen Konzentrationen wie für die η/c-Isothermen je eine Kurvenschar, deren Gesamtverlauf sehr ähnlich dem der bei den Natriumoleatlösungen hier gefundenen ist. Hinsichtlich der zur Berechnung der Viskositäten erforderlichen Werte der Dichte der Natriumoleatlösungen waren in der Literatur nur vereinzelte Angaben zu finden, namentlich in den Arbeiten McBains[10]), welche zur Berechnung für Serienmessungen nicht ausreichend waren. Es war daher erforderlich, die Dichtebestimmungen für alle untersuchten Gemische auszuführen. Dabei zeigte sich, daß mit der hier erforderlichen Genauigkeit von einigen Tausendsteln, innerhalb des Konzentrationsbereiches von 1—20 Proz. Natriumoleat (d. h. hier wie in der gesamten Arbeit „Gewichtsprozent auf 100 Gewichtsteile Lösung") die Dichten der Lösungen praktisch gleich und zwischen 20 und 80° um 3—5 Tausendstel höher als die des Wassers sind (siehe Tabelle II).

Die relativen Viskositäten der Natriumoleatlösungen (siehe exp. Teil Tabelle VI) und aller anderen Gemische wurden gemessen bezogen auf die Viskosität des Wassers von 20° als Einheit. Sie sind graphisch aufgezeichnet in Fig. 1.

Bis zu einer Konzentration von 12 Proz. Natriumoleat in 100 Gewichtsteilen Lösung waren die Viskositäten auch bei Zimmertemperatur exakt meßbar. Die 14prozentige Lösung zeigte bei 20° bereits eine Viskosität von $\eta = 35{,}63$, die 18prozentige Lösung konnte erst von 50° an gemessen werden. Die 20prozentige Lösung war bei Temperaturen unter 50° heterogen und wies auch bei 50° selbst noch fadenförmige Trübungen auf. Die 30prozentige Lösung wurde bei 70° homogen, besaß aber noch bei 80 unmeßbar hohe Viskosität, schätzungsweise ca. 1000. Die 40proz. Lösung war auch durch langes Stehen bei höherer Temperatur nicht mehr zu homogenisieren. Das bei niedrigen Temperaturen vollkommen undurchsichtige Gemisch trennt sich bei ca. 80° in zwei trübe flüssige Phasen, die tropfenförmig ineinander verteilt sind. Schätzungsweise ist die Viskosität dieses Gemisches ca. 600, also wesentlich niedriger als die der 30prozentigen Lösung bei 80°. Bei 90° bildet das Gemisch immer noch zwei klare, schlierenbildende Schichten. Die Be-

[9]) J. Kurzmann, Koll.-Beih. **5**, 427 (1914).

[10]) Vgl. z. B. J. W. McBain, M. E. Laing und A. F. Titley, Journ. Chem. Soc. **115**, 1279 (1919).

schaffenheit dieser Schichten wurde nicht untersucht, es ist aber wahrscheinlich, daß die eine Schicht überschüssiges Wasser, die andere überschüssiges Natriumoleat enthält. Dieses hier auftretende, mit wachsender Temperatur nach höheren Natriumoleatkonzentrationen hin verschobene heterogene Gebiet bildet die Grundlage eines zweiten heterogenen Gebietes des später zu besprechenden ternären Systems, neben dem bereits bekannten, das von dem heterogenen Gebiet des binären Phenol-Wasser-Systems ausgeht. Darauf wird später zurückgekommen.

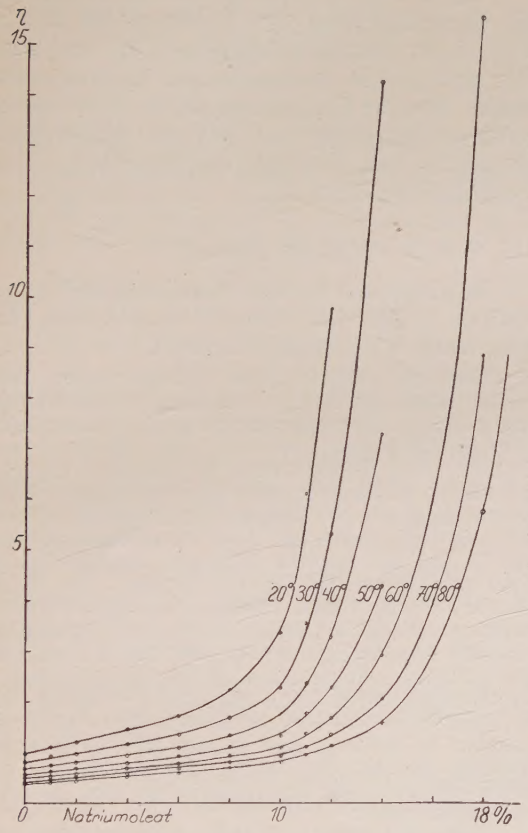

Fig. 1
η/c-Isothermen der Natriumoleat-Wasser-Gemische.

Die in Fig. 1 dargestellten η/c-Isothermen zeigen, daß die Viskosität mit steigender Konzentration zunächst langsam, annähernd linear, von einer gewissen Konzentration an aber rasch und schließlich fast senkrecht aufsteigt. Mit steigender Temperatur wird der Kurvenverlauf flacher. Diese Form der Kurven weist darauf hin, daß die Struktur der Lösungen (Dissoziation, Assoziation, Hydratation) mit steigender Konzentration sich verändert. Versuche, einen einfachen mathematischen Zusammenhang zwischen Konzentration und Viskosität zu finden, mußten deshalb voraussichtlich scheitern.

Die empirische Formel von Arrhenius[11])

$$\eta/\eta_0 = A^c$$

η = Visk. der Lösung
η_0 = Visk. des Lösungsmittels

ergibt für niedrige Konzentrationen annähernde Konstanz von A, versagt jedoch von dem Konzentrationsgebiet ab, in dem der stärkere Anstieg beginnt. Die unter Berücksichtigung der Hydratation erweiterte Arrhenius'sche Formel[12]) wurde nicht angewendet, da diese zwei Konstanten enthält, deren Bestimmung ohne eine gewisse Willkür nicht möglich wäre. Die von Hatschek[13]) durch geometrische Behandlung des Problems eines dispersen Systems mit leicht deformierbarer disperser Phase gewonnene Formel für kolloide Lösungen

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - \sqrt[3]{\varphi}} \qquad (\varphi > 0{,}5)$$

wäre auch nur dann anwendbar, wenn φ, der Volumenanteil der dispersen Natriumoleatphase an dem Gesamtvolumen der Lösung, bekannt wäre. Infolge der starken, mit der Konzentration veränderlichen Hydratation ist aber φ nicht konstant. Man kann die Hatschek'sche Formel umgekehrt dazu benutzen, um zu versuchen, aus den bekannten Viskositäten das Volumen der dispersen Phase φ und hieraus den Hydratationsfaktor zu berechnen, um so einen Einblick in die Struktur der Lösungen zu bekommen. Der Hydratationsfaktor soll hier als das Verhältnis des Gewichtes der dispersen Phase zu dem Gewicht des darin befindlichen trockenen Natriumoleats definiert sein. Zur Berechnung dieses Faktors müßte man entweder die Dichte der dispersen Phase oder des Natriumoleats kennen. Im zweiten Falle könnte man von den Volumenverhältnissen auf die Gewichtsverhältnisse zurückschließen. Versuche, die Dichte des Natriumoleats zu bestimmen, schlugen fehl, da keine Flüssigkeit gefunden werden konnte, mit der es nicht quillt. Die der dispersen Phase ist ebenfalls nicht zu ermitteln. Da aber die Dichte der Natriumoleatlösungen bei allen Konzentrationen nicht sehr von der des Wassers verschieden ist, kann auch die des Natriumoleats selbst sich nicht erheblich von der der Lösung unterscheiden, und es dürfte kein wesentlicher Fehler begangen werden, wenn

[11]) S. Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **1**, 285 (1887).

[12]) S. Arrhenius, Meddel. K. Vetenskapakad **4**, Nr. 13 (1916); H. Chik und C. I. Martin, Koll. Ztschr. **11**, 102 (1912).

[13]) E. Hatschek, Koll.-Ztschr. **8**, 34 (1911).

man die Dichte der dispersen Phase der der Lösung gleichsetzt. Dann ist der Hydratationsfaktor

$$h = \frac{100\,\varphi\,d}{c_\varphi} = \frac{100\,\varphi}{c_g},$$

worin c_g die Gewichtskonzentration in 100 Gewichtsteilen Lösung, c_φ die Gewichtskonzentration in 100 Volumteilen Lösung und d die Dichte ist. Die Berechnung wurde für $t = 80^0$ ausgeführt, in Tabelle I finden sich die Ergebnisse.

Tabelle I.
Hydratation der Natriumoleat-Wasser-Gemische.

c_g	η	$\left(1-\frac{\eta_0}{\eta}\right)^3 = \varphi$	h
1	0,41	0,00181	0,18
2	0,43	0,00431	0,22
4	0,52	0,02913	0,73
6	0,60	0,06400	1,07
8	0,71	0,11982	1,50
10	0,81	0,17151	1,72
11	0,98	0,25328	2,30
12	1,12	0,31249	2,60
14	1,58	0,46046	3,29
18	5,77	0,82450	4,58
20	14,7	0,92875	4,64
30	ca. 1000	0,9988	3,33

Obwohl die Viskosität der 30prozentigen Lösung nur ganz annähernd bekannt ist, wurde trotzdem der Hydratationsfaktor für diese Konzentration berechnet. Würde der Fehler der Bestimmung 50 Proz. betragen, so würde sich für φ 0,9979 und für h 3,33, also der gleiche Wert ergeben. Die Tabellenwerte sind, da die Formel für $\varphi > 0{,}5$ abgeleitet ist, erst oberhalb 14 Proz. Natriumoleat verwertbar. Die verbleibenden Zahlen zeigen einige interessante Tatsachen. Zunächst ist ersichtlich, daß in Übereinstimmung mit der allgemeinen Auffassung der Hydratationsgrad nach einem Maximum wieder abfällt. Beim Maximum beträgt die Hydratation ca. 60 Mol H_2O auf ein Mol NaOl. Hauptsächlich ist aber bemerkenswert, daß bei 30 Proz. Natriumoleat $\varphi = 0{,}9988$ wird, das heißt, die disperse Phase besetzt 99,88 Proz. des Volumens. Nicht weit oberhalb von 30 Proz. muß also eine Konzentration an Natriumoleat liegen, wo das System kein freies, sondern nur noch Hydratationswasser enthält ($\varphi = 1$). Bei diesem Punkt beträgt die Hydratation ca. 40 Mol Wasser. Dies steht in überraschender Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Messung Nr. 13, nach der zwischen 30 und 40 Proz. Natriumoleat das System bei 80^0 heterogen wird. Trotzdem kann an Hand der Viskositätsmessungen nicht entschieden werden, ob dieser Übereinstimmung reeller Wert zukommt. Bei den Überlegungen und Berechnungen an Hand der Hatschek'schen Formel wurde nämlich vollkommen vernachlässigt, daß die Viskosität nicht nur von der Hydratation, sondern auch von Assoziationsfaktoren und Struktur beeinflußt wird. Welcher Anteil den letzteren zukommt, ist zur Zeit noch unbekannt. Nur wenn, was nicht unmöglich ist, der Einfluß der Assoziation und der Struktur neben dem der Hydratation gering ist, sind die Ergebnisse von Bedeutung.

Von der zehnprozentigen Lösung an nahmen die Durchflußzeiten der Lösungen bei 20^0 im Verlauf der einzelnen Ablesungen zu, und zwar mit wachsender Konzentration in steigendem Maße. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei den ternären Gemischen mit 90 Proz. Wassergehalt beobachtet und wird dort eingehend besprochen werden (siehe Seite 13).

III. Phenol-Wasser-System.

Im Gegensatz zu dem Natriumoleat-Wasser-System wurde das Phenol-Wasser-System bereits früher eingehend untersucht.

Über die Dichten dieses Systems liegen zahlreiche, allerdings häufig voneinander abweichende Angaben vor. Zu erwähnen sind die Untersuchungen von Friedländer, Worley und Morgan und Egloff. Von Friedländer[14]) stammen die eingehendsten Reihenmessungen über das gesamte Konzentrationsgebiet bei Temperaturen zwischen 40 und 80^0. Sie sind häufig um 3—4 Tausendstel geringer als die hier gemessenen. Vielleicht sind sie infolge einer geeigneteren Meßtechnik richtiger. Die Werte Worley's[15]) für Konzentrationen von 0,5—6,5 Proz. zwischen 15^0 und 90^0 liegen, soweit die mangelhaften Angaben über die Bezogenheit der Werte einen Vergleich zulassen, etwas höher als die hier gefundenen. Die Angaben von Morgan und Egloff[16]) für 40—60^0 bei Reihen von 1,5—8,7 Proz. und von 70,4—100 Proz. stimmen bei 8,7 Proz. und bei den höheren Konzentrationen gut mit den hier gefundenen überein, die Werte bei niedrigen Konzentrationen sind dagegen bedeutend höher.

Über die Viskosität der Phenollösungen sind drei systematische Arbeiten anzuführen. Friedländer[14]) hat zahlreiche Lösungen in der Nähe und oberhalb des kritischen Punktes mit dem Ostwald-Viskosimeter gemessen. Er fand ein scharf ausgeprägtes Maximum des Temperaturkoeffizienten der Viskosität in der kritischen Gegend. Seine auf Wasser von 25^0 bezogenen Viskositätskoeffizienten liegen nach der Umrechnung durchweg höher als die hier gefundenen, die Neigung der η/t-Kurven dagegen stimmt

[14]) J. Friedländer, Ztschr. phys. Chem. **38**, 385 (1901).
[15]) R. P. Worley, Journ, Chem. Soc. **105**, 260 (1914).
[16]) I. L. R. Morgan und G. Egloff, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 844 (1916).

überein. Die Ursache der Abweichungen konnte nicht ermittelt werden.

Scarpa[17]) hat die Viskosität der Phenollösungen oberhalb der kritischen Temperatur bis 85° über das gesamte Konzentrationsgebiet von 0—100 Proz. Phenol als absolute Werte mit dem Poiseuille'schen Apparat gemessen. Mit den hier gefundenen Kurven bei 70 und 80° stimmen die seinen für diese Temperaturen sehr gut überein. Bei niedrigen Konzentrationen bis zu 20 Proz. verlaufen sie etwas unterhalb der gemessenen. Sie dürften in diesem Gebiet aus Gründen, die im experimentellen Teil erörtert werden, die richtigeren sein. Ob dagegen der weiterhin auftretende etwas größere Schwung der Scarpa'schen Kurven richtiger ist als der etwas flachere Verlauf der hier gefundenen, sei dahingestellt.

Bingham und White[18]) haben in einem Kapillarviskosimeter eigener Konstruktion die Fluidität mehrerer Gemische über die kritische Temperatur hinaus verfolgt. Ihre Angaben stimmen, auf Viskosität umgerechnet, mit denen Scarpa's nicht gut überein, auch zeigen ihre Kurven teilweise Knicke, die in keiner anderen Messungsreihe zu finden sind. Die kritische Temperatur mehrerer Lösungen geben sie im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren auf über 70° an. Wodurch diese Abweichungen zu erklären sind, konnte nicht festgestellt werden.

Keine der angeführten Messungen erstreckt sich über das ganze hier erforderliche Konzentrations- und Temperaturgebiet. Deswegen wurden, um die Einheitlichkeit der Ergebnisse zu gewährleisten und deren exakten Anschluß an die mit denselben Methoden gemessenen Werte für das ternäre System zu vermitteln, im Rahmen dieser Arbeit die Dichten und Viskositäten der Phenollösungen im gesamten Konzentrationsgebiet zwischen 0 und 100 Proz. bei Temperaturen zwischen 20 und 80° neu gemessen. Die Abhängigkeit der Dichte von Änderungen der Konzentration und Temperatur ist dargestellt in Tabelle III und Fig. 2, die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind zusammengestellt in Tabelle VII und in Form der η/c-Kurven aufgezeichnet in Fig. 3.

Auf den Kurventafeln ist das heterogene Gebiet, in dem die Dichten und Viskositäten nicht gemessen werden konnten, durch eine parabolische Grenzkurve abgetrennt. Den innerhalb dieser Grenzkurve gestrichelt gezeichneten Kurvenstücken kommt keine reelle Bedeutung zu. Die oberhalb der kritischen Temperatur liegenden, ununterbrochen verlaufenden Kurven, sowohl der Viskosität, wie auch, weniger ausgeprägt, der Dichte, zeigen je zwei Inflexionspunkte, wie es für die Viskosität bereits von Scarpa[19]) bemerkt

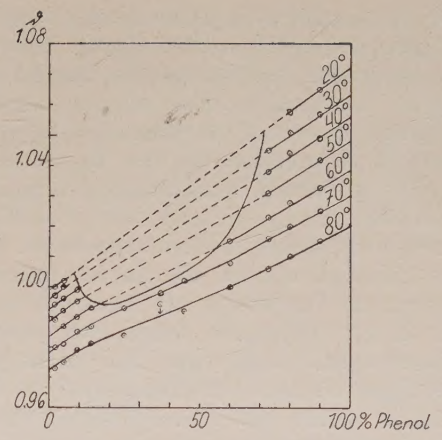

Fig. 2. d/c-Isothermen der Phenol-Wasser-Gemische.

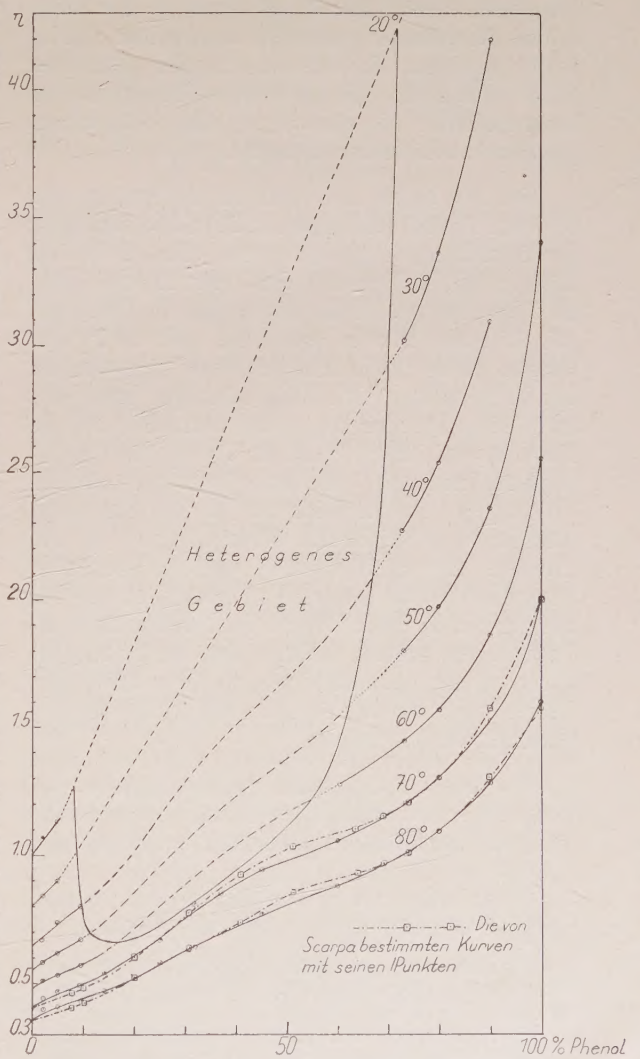

Fig. 3. η/c-Isothermen der Phenol-Wasser-Gemische.

[17]) O. Scarpa, Journ. de Chim. phys. **2**, 447 (1904).

[18]) E. C. Bingham und G. F. White, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1257 (1911).

[19]) O. Scarpa, a. a. O.

wurde. Am deutlichsten treten diese bei der Viskositätskurve von 70° in Erscheinung. Das Auftreten der beiden Inflexionspunkte und der Charakter der Gesamtkurve erwecken den Anschein, als entstehe diese aus der Überlagerung zweier parabolisch verlaufender Kurven, die sich in der Nähe der kritischen Konzentration schneiden. Der Schnittpunkt ist, wie auch sonst in ähnlichen Fällen[20]), nicht scharf, sondern abgerundet. Denselben Eindruck machen die Kurven unterhalb der kritischen Temperatur mit ihren von beiden Seiten in das heterogene Gebiet extrapolierten Verlängerungen. Links von dem heterogenen Gebiet liegen Gemische mit überschüssigem Wasser, rechts solche mit überschüssigem Phenol. Beiderlei Arten der Gemische haben ihre eigenen Viskositäts- und Dichtekurven, die sich im heterogenen Gebiet irreell, im oberhalb der kritischen Temperatur gelegenen homogenen Gebiet reell schneiden. Bei 80° sind bereits Anzeichen dafür vorhanden, daß bei höheren Temperaturen wahrscheinlich die eine Kurve ohne Inflexionspunkte in die andere übergeht.

Bei 70° treten bei einer Konzentration von 25 Proz. Phenol (Messung Nr. 22) Schwankungen der Durchflußzeit um 0,7 sec auf, die sich bei der Lösung mit 31,7 Proz. Phenol (Nr. 23) auf mehr als 1 sec erhöhen. Außerdem zeigen die Lösungen mit 25 Proz. Phenol schwache, mit 31,7 Proz. Phenol starke Opaleszenz bei dieser Temperatur. Bei 80° verhalten sich beide Lösungen ganz normal. Diese Erscheinungen sind Anzeichen für die Nähe des kritischen Punktes: Der große Temperaturkoeffizient der Viskosität[21]) und die kritische Trübung[22]). Im Hinblick auf die verschiedenen Angaben der kritischen Konzentration in der Literatur mit ca. 31 Proz.[23]) und ca. 36 Proz.[24]) Phenol ist es von Interesse zu bemerken, daß bei Lösung mit 37 Proz. Phenol (Nr. 24) die Unregelmäßigkeiten bereits vollkommen verschwunden waren. In der Zukunft wird auch die im kritischen Gebiet auftretende Strukturviskosität stärker beachtet werden müssen.

Von den Grenzpunkten des heterogenen Gebietes der Phenol-Wasser-Gemische erstreckt sich die parabolische Grenzkurve des bereits früher bekannten heterogenen Gebiets des Natriumoleat-Phenol-Wasser-Systems[25]).

IV. Natriumoleat-Phenol-System.

Über das System Natriumoleat-Phenol konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen von 60° an sind in Tabelle VIII und graphisch in Fig. 4 dargestellt.

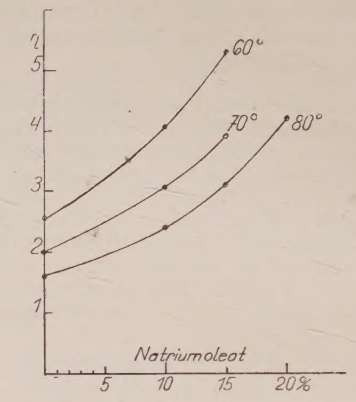

Fig. 4
η/c-Isothermen der Natriumoleat-Phenol-Gemische.

Die Messungen konnten erst von 60° ab durchgeführt werden, das zehnprozentige Gemisch, das beim Abkühlen bis 30° unter Abscheidung von Flocken flüssig bleibt, klärt sich zwischen 50 und 60°. Das 20prozentige Gemisch zeigt bereits bei 80° beginnende Abscheidung von Flocken; ungefähr bei dieser Konzentration beginnt also ein auch bei höherer Temperatur heterogenes Gebiet, das in dem ternären System seine Fortsetzung finden wird.

Interessant ist der Vergleich der Natriumoleat-Phenol-Gemische mit den wässerigen Natriumoleatlösungen gleichen Gehalts an Natriumoleat. Bei 80° beträgt die Viskosität der zehnprozentigen wässerigen Natriumoleatlösung 0,81, die des zehnprozentigen Natriumoleat-Phenol-Gemisches 2,4. Bei 20 Proz. Gehalt dagegen ist die der wässerigen Lösung 14,7, die der Lösung in Phenol nur 4,2. Bei den zehnprozentigen Gemischen macht sich offenbar die höhere Eigenviskosität des Phenols ($\eta_{80} = 1{,}60$) gegenüber der des Wassers ($\eta_{80} = 0{,}36$) bemerkbar, bei den 20prozentigen dagegen, wo die Viskosität der wässerigen Lösung bereits im Gebiet des steilen Anstiegs der Viskosität mit der Konzentration liegt, zeigt es sich, daß die Faktoren, die diesen steilen Anstieg hervor-

[20]) J. Weichherz, C. Bodea, F. F. Nord, Ztschr. phys. Chem. Abt. A **150**, 1 (1930).
[21]) J. Friedländer, a. a. O.
[22]) V. Rothmund, Habilitationsschrift München 1898, Ztschr. phys. Chem. **63**, 54 (1904); J. Friedländer, a. a. O.
[23]) O. Scarpa, a. a. O.; J. Friedländer, a. a. O.
[24]) V. Rothmund, a. a. O.; J. Timmermanns, a. a. O.
[25]) Vgl. Timmermanns, Bailey, Weichherz, a. a. O.

rufen, bei der Lösung in Phenol nicht in diesem Maße wirksam sind. Diese Faktoren sind Solvatation, Assoziation und Struktur, durch die der kolloide Charakter der Lösung bedingt wird. Daß die Lösung des Natriumoleats im Phenol weniger kolloid ist als im Wasser, erkennt man auch aus dem qualitativen Verlauf des Lösungsvorganges. Während der Auflösung im Wasser sehr starke Quellung vorausgeht, die die gesamte Menge des Natriumoleats in ein gelartiges Gebilde verwandelt, bleiben im Phenol seine einzelnen Teilchen diskret mit kaum vergrößertem Volumen erhalten, während sie allmählich an Zahl abnehmen. Die Lösung erfolgt hier also ähnlich wie die einer kristallisierten Substanz in einem normalen Lösungsmittel.

V. Das ternäre System Natriumoleat-Phenol-Wasser.

Über die Viskositäten des ternären Systems sind keine Angaben bekannt. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen war nach den bisherigen Kenntnissen der Eigenschaften dieses Systems anzunehmen, daß mit Ausnahme des bei niedriger Temperatur an der Grenzlinie Phenol-Wasser auftretenden heterogenen Gebietes die Messungen überall durchführbar sein würden, soweit nicht die Viskosität zu unmeßbar hohen Werten ansteigt. Bereits die Untersuchung der binären Systeme machte es aber wahrscheinlich, daß noch zwei weitere heterogene Gebiete ausgehend von dem des Natriumoleat-Wasser- und dem des Natriumoleat-Phenol-Gemisches bei höheren Konzentrationen an Natriumoleat vorhanden sind. Außer diesen wurde im Verlauf der Messungen noch ein viertes aufgefunden, das ebenfalls von dem Natriumoleat-Wasser-System ausgeht, und zwar von dem stark verdünnten Gebiet her, in dem sich das saure Natriumoleat als selbständige Phase ausscheidet. Es zeigte sich also, daß das in Frage stehende ternäre System bei weitem nicht so einfach gebaut ist, als nach früheren Literaturangaben anzunehmen war.

Die Untersuchungen wurden planmäßig so ausgeführt, daß Gemische mit 95, 92,5, 90, 80, 70, 60, 40, 20 Proz. Wassergehalt bei den verschiedenen Temperaturen und mit wechselndem relativen Gehalt an Natriumoleat und Phenol untersucht wurden. Die Grenzpunkte waren bereits aus den Messungen der binären Gemische bekannt. Es wurden so zur Phenolseite des Dreiecksdiagramms parallele Schnitte der gekrümmten Viskositätsfläche des ternären Systems erhalten. Durch Inter- und Extrapolation der Werte wurden dann die isoviskosen Punkte der Fläche ermittelt und die Isoviskosen aufgezeichnet.

Bevor aber die Betrachtung des so erhaltenen Überblicks erfolgt, sollen die Ergebnisse der Messungsreihen im einzelnen besprochen werden.

a) Gemische mit 95 Proz. Wassergehalt.

Die Ergebnisse der Reihe mit 95 Proz. Wassergehalt (Tabelle IX, Nr. 34—37) sind in Fig. 5

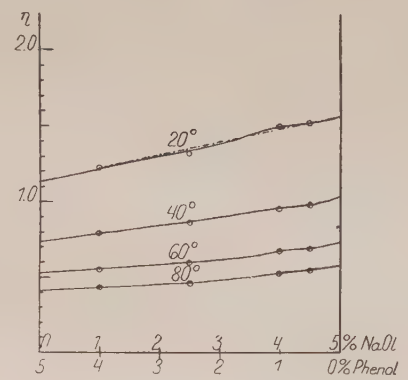

Fig. 5. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 95 Proz. Wassergehalt.

graphisch dargestellt. Die eingezeichnete strichpunktierte Linie, die mit einer der gemessenen Viskositätskurven, hier bei 20°, Anfangs- und Endpunkt gemeinsam hat, zeigt in dieser und in den folgenden Figuren die Viskositäten an, die sich bei der rein hypothetischen Gültigkeit eines theoretisch zwar unbegründeten, aber für Vergleichszwecke praktisch brauchbaren linearen Mischungsgesetzes ergeben würden. Die experimentell bestimmten Kurven unterscheiden sich hier kaum von deren fast linearem Verlauf, bei 20° ist die Abweichung am größten. Bei einem Gehalt von 4 Proz. Natriumoleat und 1 Proz. Phenol (Nr. 36) treten starke Trübungen auf, die bei Erhöhung der Temperatur geringer werden, beim Abkühlen aber wieder in derselben Stärke erscheinen. Bei der Lösung mit 4,5 Proz. Natriumoleat und 0,5 Proz. Phenol ist die Trübung nicht nur wesentlich stärker, sondern bei einigem Stehen trennt sich deutlich eine zweite Phase ab. Die fünfprozentige Natriumoleatlösung ohne Phenol dagegen ist wieder vollkommen homogen. Zur Erklärung der auftretenden Heterogenität dürfte wohl die Entstehung der sauren Seifen aus dem molekular gelösten Natriumoleat unter der Einwirkung von Phenol ausreichen. Während, nach den Untersuchungen von McBain und Jankins[26]), in der fünfprozentigen Natriumoleatlösung nur verschwindende Mengen saurer

[26]) J. W. McBain und W. J. Jankins, Journ. Chem. Soc. **121**, 2325 (1922).

Seife enthalten sind, welche keine sichtbare Trübung hervorrufen, kann es durch die Säurewirkung des Phenols im Sinne der in der Einleitung auf Seite 5 mitgeteilten Gleichung zu stärkeren Abscheidungen kommen. Da aber Phenol die Löslichkeit der sauren Seifen in Wasser erhöht[27]), muß die Trübung nach weiterem Zusatz von Phenol wieder verschwinden. Bei einem Gehalt des Gemisches von mehr als 1 Proz. Phenol ist die Trübung in der Tat nicht mehr vorhanden. Hinsichtlich der Ausdehnung des heterogenen Gebietes läßt sich an Hand der einen Messungsreihe genaues noch nicht sagen. Sicher ist zwischen ihm und der Grenzlinie Natriumoleat-Wasser ein ganz schmaler homogener Streifen vorhanden. In der Richtung der Lösungen mit einer geringeren Gesamtkonzentration (NaOl + Ph) als 5 Proz. dürfte die Breite des heterogenen Gebietes zwangsläufig abnehmen, da es in den engen Bereich der Abscheidung saurer Seifen aus der verdünnten Natriumoleatlösung einmünden muß. Einen Anhaltspunkt über dessen Lage geben die Ergebnisse der nephelometrischen Messungen Ekwalls[28]), nach denen das Maximum der Trübung, von dem aus diese nach beiden Seiten rasch abfällt, bei 0,12 Proz. Natriumoleat liegt. Über das Schicksal des heterogenen Gebietes bei höheren Konzentrationen geben die Untersuchungen der Gemische mit 92,5 und 90 Proz. Wasser Aufschluß.

b) Gemische mit 92,5 Proz. Wassergehalt.

Die Ergebnisse der Messungsreihe mit 92,5 Proz. Wasser (Tab. IX, Nr. 38—40) sind in Fig. 6 kurvenmäßig dargestellt. Diese Kurven zeigen ein wesentlich anderes Verhalten der Gemische an als das der vorhergehenden Reihe. Bei 20° entsteht ein scharf ausgeprägtes Maximum, welches zwischen 1 Proz. und 1,5 Proz. Phenolgehalt liegt. Bei 40° ist das Maximum gegen 1 Proz. verschoben und bereits stark abgeflacht, aber immer noch gut charakterisiert. Bei 60° und 80° verlaufen die Kurven fast linear. Lösungen mit 5,25 Proz. Natriumoleat und 2,25 Proz. Phenol sind bei allen Temperaturen völlig homogen und klar. Dagegen sind Lösungen mit 6,03 Proz. Natriumoleat und 1,49 Proz. Phenol bei Zimmertemperatur getrübt, beim Erwärmen tritt zwischen 40 und 60° Klärung ein. Lösungen mit 6,74 Proz. Natriumoleat und 0,75 Proz. Phenol sind noch stärker getrübt und scheiden bei einigem Stehen Flocken ab. Die Trübung verschwindet zwischen 60 und 80°. Die 7,5prozentige Natriumoleatlösung ist wieder bei allen Temperaturen homogen. Aus diesen Befunden ergibt sich, daß das heterogene Gebiet bei 80° in Richtung der konzentrierteren Systeme nicht über das mit 7,5 Proz. (NaOl + Ph) heraus reicht. Das Auftreten des heterogenen Gebietes bei relativ kleinem Phenolgehalt und sein Verschwinden sowohl bei der reinen Natriumoleatlösung wie bei den Gemischen mit mehr Phenol entspricht durchaus der in a) gegebenen Erklärung. Außer durch das heterogene Gebiet wird aber auch durch die Kurvenform eine gegenseitige Einwirkung der Komponenten angezeigt. Das auftretende Maximum

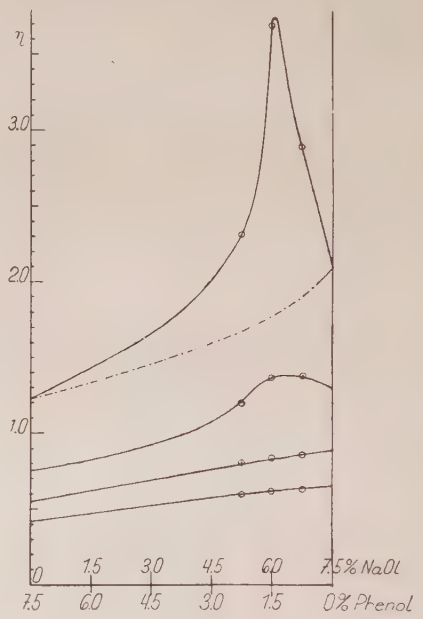

Fig. 6. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 92,5 Proz. Wassergehalt.

liegt hart an der Grenze des heterogenen Gebiets und verschiebt sich bei steigender Temperatur wie die Trübungen. Die Viskositätsmaxima können daher als Folge der Einwirkung des Phenols auf die Struktur der Lösungen aufgefaßt werden. Das Auftreten eines Viskositätsmaximums vor dem Heterogenwerden eines Systems ist eine ziemlich allgemeine Erscheinung [„viskosimetrische Entmischungskurve" nach Wo. Ostwald[29])]. Daß dies bei dem binären Natriumoleat-Wasser-System bei dem kleinen heterogenen Gebiet, wo sich die sauren Seifen ausscheiden, nicht beobachtet werden konnte[30]), dürfte an den sehr geringen absoluten Werten des Viskositätskoeffizienten in

[27]) J. Weichherz, Koll.-Ztschr. **49**, 167 (1929).
[28]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys. IV, **6**, 58 (1927).
[29]) Vgl. Wo. Ostwald, Koll.-Ztschr. **12**, 213 (1913).
[30]) Vgl. P. Ekwall, a. a. O.

dieser Gegend liegen. Obwohl das dem Viskositätsmaximum bei 20° entsprechende Molverhältnis an Natriumoleat zu Phenol ca. 1:1 ist, kann man daraus nicht auf die Bildung einer Additionsverbindung schließen, da sich die Lage des Maximums sowohl mit der Temperatur wie auch mit dem Wassergehalt des Gemisches verschiebt. Es liegt aber die Vermutung nahe, daß das Maximum nicht nur eine Vorstufe der Heterogenität infolge des Auftretens der sauren Seife darstellt, sondern daß die Solvatation der Seifenmizellen durch Phenol oder dessen permutoides Eindringen in sie im Sinne der in der Einleitung (Seite 5) aufgeführten Formel daran Anteil hat. Die Bedeutung dieser verschiedenen Möglichkeiten für die Ausbildung des Maximums wird später noch ausführlicher erörtert werden.

c) Gemische mit 90 Proz. Wassergehalt.

Die Messungsreihe mit 90 Proz. Wassergehalt (Tab. IX, Nr. 41—49) ist auf Fig. 7 graphisch dargestellt. Die Kurven weisen bei 20 und 40° stark ausgeprägte Maxima auf, die bei 60 und 80° stark abgeflacht, aber noch deutlich erkennbar sind. Ihre Lage verschiebt sich von dem Gemisch mit 8,5 Proz. Natriumoleat und 1,5 Proz. Phenol bei 20° zu dem mit ca. 9 Proz. Natriumoleat und 1 Proz. Phenol bei 80°. Sämtliche Gemische sind bei allen Temperaturen homogen. Das heterogene Gebiet der sauren Seifen liegt also auch bei 20° unterhalb 10 Proz. (NaOl + Ph). Seine Gesamtform und Lage ergibt sich aus den Fig. 13—16. Das Verschwinden des heterogenen Gebietes bei steigendem Natriumoleatgehalt dürfte wohl auf dieselben Gründe zurückzuführen sein wie in den reinen Natriumoleatlösungen. Da nämlich die saure Seife aus der molekular gelösten Seife entsteht, muß mit dem bei steigender Konzentration eintretenden Rückgang des Gehalts an molekular gelöster Seife auch die Möglichkeit zur Bildung saurer Seife sich vermindern.

An den Gemischen mit 10 Proz. Gesamtgehalt an Natriumoleat und Phenol wurde eine Erscheinung näher untersucht, die bereits bei reinen Natriumoleatlösungen mit einem Gehalt von mehr als 10 Proz. Natriumoleat in der gleichen Form aufgetreten war. Werden die Viskositätsmessungen bei 20° längere Zeit fortgesetzt, so wachsen die Durchflußzeiten bei den einzelnen Ablesungen kontinuierlich, ohne, auch in mehr als 24 Stunden, eine Annäherung an einen Grenzwert erkennen zu lassen (Tab. X und XI). Dabei trübt sich die Lösung ein wenig. Beim Erwärmen auf 80° verschwindet die Trübung, die Durchflußzeit bei dieser Temperatur ist gegenüber dem ursprünglichen Wert für 80° kaum erhöht. Beim Abkühlen auf 20° tritt die Trübung wieder hervor und die Viskositätszunahme bei 20° ist die gleiche, wie wenn in der Zeit der Messungen bei höherer Temperatur solche bei 20° ausgeführt worden wären. Ebenso verhält sich ein bei —20° eingefrorenes und wieder aufgetautes Gemisch nach der Klärung durch kurzes Erwärmen oder längeres Stehenlassen.

Die Erklärung für die Erscheinungen dürfte sich daraus ergeben, daß die Viskositätszunahme mit der Zeit um ungefähr eine Zehnerpotenz kleiner ist, wenn zwischen den einzelnen Ablesungen mehrere Stunden liegen, während deren die Lösung unberührt im Viskosimeter stehen bleibt, als wenn die Messungen unmittelbar hintereinander ausgeführt werden, und daß die Viskositätszunahme zwischen zwei Messungen um ein mehrfaches steigt, wenn einmal kräftig Atemluft durch das Viskosimeter geblasen wird. Das weist darauf hin, daß es sich nicht um eine Änderung der inneren Konstitution der Lösung handelt, sondern daß die Zunahme der Viskosität durch Bildung saurer Seifen bei Berührung mit der Luftkohlensäure hervorgerufen wird. Diese Erklärung steht im Einklang mit allen beobachteten Einzelheiten und wurde dadurch praktisch bewiesen, daß bei weiteren Messungen, bei denen auf beiden Seiten des Viskosimeters eine Natronkalkrohr vorgelegt wurde, in keinem Falle mehr eine Erhöhung der Durchflußzeit mit der Zeit beobachtet wurde.

Mit den durch Hysterese hervorgerufenen Viskositätserhöhungen, die bei dem quaternären System Xylol—Natriumoleat—Phenol—Wasser auftraten[31]), stehen die eben besprochenen Erscheinungen offenbar in keinem genetischen Zusammenhang. Zeitliche Zunahmen der Viskosität sind früher von v. Neuenstein[32]) bei Zellulosederivaten und von Hatschek und Jane[33]) bei Ammoniumoleatlösungen beobachtet worden. Ähnliche Beobachtungen von Wo. Ostwald und Pickenbrock[34]) an Tonsuspensionen führten zu der Ansicht, daß die Erhöhung der Viskosität auf eintretende Desaggregation und zunehmende Solvatation zurückzuführen ist. Die Tatsache, daß bei den hier untersuchten Gemischen die Viskositätszunahme bei Ausschluß von Kohlensäure nicht stattfindet, sowie daß sich Seifenlösungen im Gegensatz zu anderen kolloiden Lösungen im durchaus reproduzierbaren Gleichgewicht befinden, verleiht in diesem Falle der chemischen Erklärung wohl eine größere Berechtigung.

[31]) J. Weichherz, Koll.-Ztschr. **49**, 171 (1929).
[32]) W. v. Neuenstein, Koll.-Ztschr. **39**, 88 (1926).
[33]) E. Hatschek und R. S. Jane, Koll.-Ztschr. **38**, 33 (1926).
[34]) Wo. Ostwald und Pickenbrock, Koll.-Beih. **19**, 138 (1926).

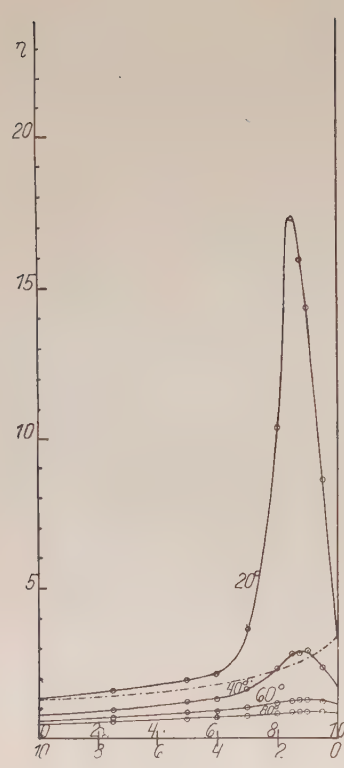

Fig. 7. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 90 Proz. Wassergehalt.

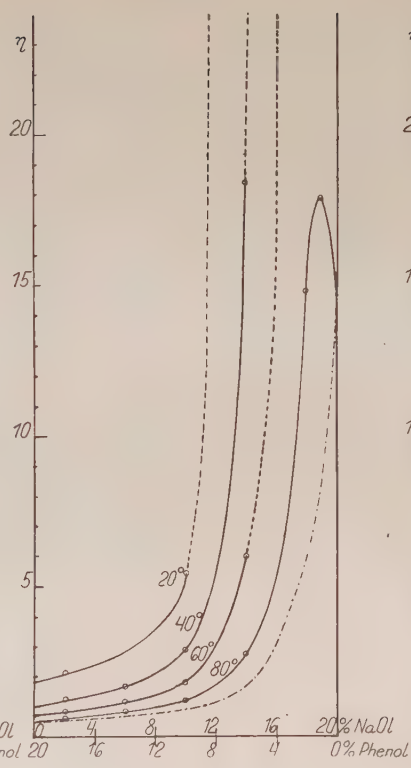

Fig. 8. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 80 Proz. Wassergehalt.

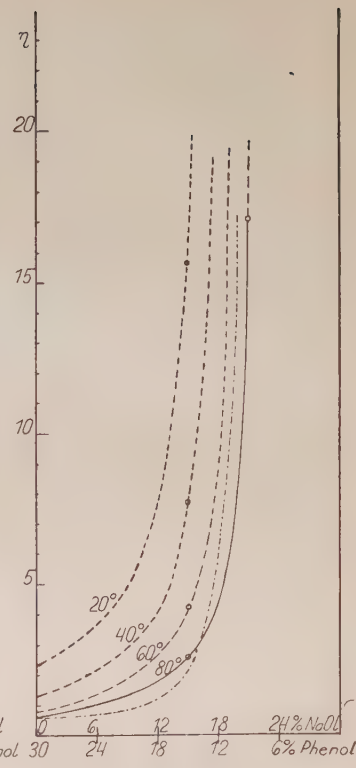

Fig. 9. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 70 Proz. Wassergehalt.

d) Gemische mit 80 Proz. Wassergehalt.

Die Viskositäten der Gemische mit 80 Proz. Wassergehalt (Tab. IX, Nr. 52—57) sind dargestellt in Fig. 8. Die Kurvenschar zeigt hier im Prinzip gleichen Verlauf wie die der Gemische mit 90 Proz. Wassergehalt, mit dem Unterschied, daß das Maximum außerordentlich erhöht ist, so daß es bei Temperaturen unterhalb von 70° vollkommen aus dem meßbaren Bereich herausfällt. Obwohl die sehr hochviskosen und daher schwer zu durchmischenden Lösungen in der Gegend des Maximums sich erst bei höheren Temperaturen homogenisieren, sind sie doch auch bei 20° homogen, da sie nach dem Abkühlen klar bleiben (siehe Nr. 57). Das Maximum bei 80° liegt bei einer Konzentration von 19 Proz. Natriumoleat und 1 Proz. Phenol, also bei der gleichen absoluten Phenolkonzentration wie in den Gemischen mit 90 Proz. Wassergehalt, aber bei einem anderen Konzentrationsverhältnis NaOl zu Ph.

Bei allen Natriumoleat-Phenol-Wasser-Gemischen wurden Erscheinungen beobachtet, die wegen der sich hier bietenden guten Vergleichsmöglichkeiten an dieser Stelle beschrieben seien, nämlich die qualitative Beeinflussung der Geschwindigkeit der Auflösung des Natriumoleats und der Oberflächeneigenschaften der Lösungen durch den Phenolzusatz. Bei Lösungen mit 14 und 18 Proz. Natriumoleat ist die Geschwindigkeit der Auflösung bedeutend größer und die Neigung der fertigen Lösung zur Schaumbildung sehr viel geringer, wenn sie 6 bzw. 2 Proz. Phenol und 80 Proz. Wasser enthalten, als bei der Lösung in 86 bzw. 82 Proz. Wasser ohne Phenolzusatz, obwohl die Viskosität der phenolhaltigen Lösungen erheblich höher ist. Die Erscheinungen bei den anderen Gemischen liegen stets in derselben Richtung.

e) Gemische mit 70, 60, 40, 20 Proz. Wassergehalt.

Die folgenden Gemische (Tabelle IX, Nr. 58 bis 60, 61—65, 66—69, 70—74) sollen zusammen besprochen werden, weil deren aus den Viskositätsmessungen abzuleitende Eigenschaften Gemeinsamkeiten und kontinuierliche Änderungen zeigen. Sie sind dargestellt in den Fig. 9, 10, 11, 12.

Ob diese Gemische bei kleinen Phenolkonzentrationen von einigen Prozenten etwa auch

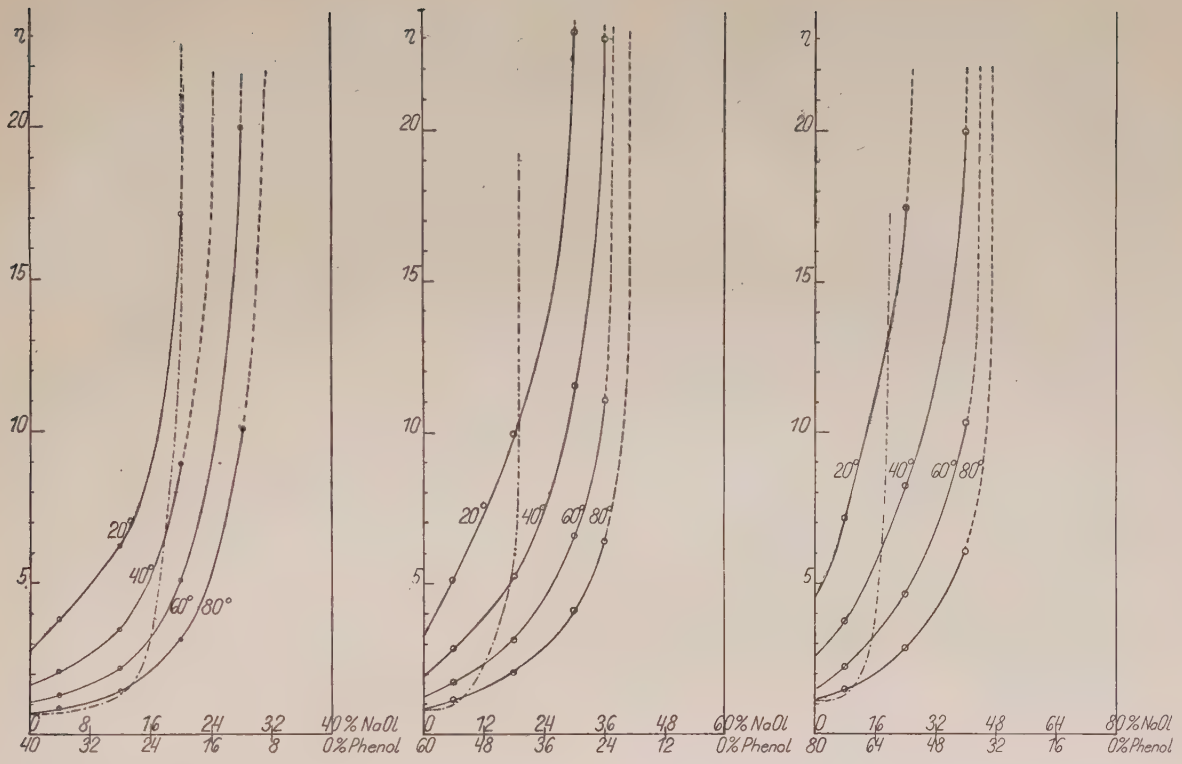

Fig. 10. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 60 Proz. Wassergehalt.

Fig. 11. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 40 Proz. Wassergehalt.

Fig. 12. Viskositätsisothermen der ternären Gemische mit 20 Proz. Wassergehalt.

ein Maximum der Viskosität im unmeßbaren Gebiet aufweisen, läßt sich nicht entscheiden, ist aber nach dem Teil ihres Verlaufes, den man verfolgen kann, unwahrscheinlich. Außerdem brechen die Kurven, wie unten erörtert werden wird, dadurch ab, daß sie in ein heterogenes Gebiet einmünden.

An Hand dieser Ergebnisse kann zunächst festgestellt werden, daß mit wachsender Gesamtkonzentration von 20 Proz. (NaOl + Ph) an die Viskosität bei gleichem Natriumoleatgehalt zunächst immer niedriger wird[35]), z. B. in folgenden Fällen:

19 Proz. NaOl/ 0 Proz. Ph 9,0
19 Proz. NaOl/ 1 Proz. Ph 17,8
19 Proz. NaOl/11 Proz. Ph 5,5
19 Proz. NaOl/21 Proz. Ph 3,7
19 Proz. NaOl/41 Proz. Ph 2,2
19 Proz. NaOl/61 Proz. Ph 2,3

30 Proz. NaOl/ 0 Proz. Ph ca. 1000
30 Proz. NaOl/10 Proz. Ph 16
30 Proz. NaOl/30 Proz. Ph 4,1
30 Proz. NaOl/50 Proz. Ph 3,8.

[35]) Vgl. auch Laing, a. auf Seite 6, a. O.

Bei noch stärkerer Abnahme des Wassergehaltes muß, um den Anschluß an die etwas höhere Viskosität der Natriumoleat-Phenol-Gemische, soweit homogen, zu erhalten, wieder ein kleiner Anstieg folgen, wie er sich bereits bei dem Gemisch mit 19 Proz. NaOl und 61 Proz. Phenol andeutet.

Die Ursachen für diese Erscheinung dürfte in der Zunahme des Phenolgehaltes, verbunden mit der Abnahme des Wassergehaltes, zu suchen sein. Bei dem binären System Natriumoleat-Phenol wurde bereits beschrieben, daß sich das Natriumoleat im Phenol viel weniger kolloid löst als im Wasser. Die Anwesenheit von wenig Wasser neben viel Phenol bedingt, daß sich das Natriumoleat in dem Gemisch in ähnlicher Weise löst wie im wasserfreien Phenol, das heißt mit relativ niedrigem durchschnittlichem Assoziationsgrad. Hand in Hand damit dürfte auch der Einfluß der Struktur sich vermindern, wozu sich noch die direkte Verdrängung des Wassers aus der Solvathülle bzw. aus dem Inneren der Mizelle gesellt. Da die hohe Viskosität der wässerigen Natriumoleatlösungen auf den Faktoren Assoziation, Hydratation und Struktur der Lösung

beruht, muß also deren Zurückdrängung auch eine Viskositätsabnahme hervorrufen.

Wie bereits erwähnt, konnten bei den Gemischen Anzeichen für ein heterogenes Gebiet festgestellt werden. Deren Beurteilung ist etwas schwierig, da bei den in diesem Bereich herrschenden außerordentlich hohen Viskositäten die Homogenisierung sehr langsam vonstatten geht. Trotzdem dürfte das Ergebnis im ganzen sicher sein. Bei 70 Proz. Wassergehalt zeigte die Lösung mit 27 Proz. Natriumoleat und 3 Proz. Phenol (Nr. 60) solche Erscheinungen, deren Deutung unbestimmt ist. Sie klärte sich beim Erwärmen zwischen 60 und 70° und wurde beim Abkühlen sofort wieder trüb, jedoch konnten sichere Anzeichen des Auftretens zweier Phasen nicht festgestellt werden. Von den Gemischen mit 60 Proz. Wassergehalt zeigte dagegen das mit 36 Proz. Natriumoleat und 4 Proz. Phenol (Nr. 65) deutliche Inhomogenität. Während bei 40° das Gemisch noch undurchsichtig getrübt ist, zeigen sich bei 70° in klarer Flüssigkeit amorphe, trübe Einzelteilchen, die sich beim Hochsaugen im Viskosimeter fadenförmig strecken und die bei 80° als Tropfen erkennbar, also zum mindesten bei dieser Temperatur bestimmt flüssig sind. Besonders interessant ist das Ergebnis bei den Gemischen mit 40 Proz. Wassergehalt. Das Gemisch mit 36 Proz. Natriumoleat und 24 Proz. Phenol (Nr. 68) zeigte bei niederer Temperatur Inhomogenität, obwohl die Viskosität im Gegensatz zu den anderen heterogenen Gemischen auch bei dieser Temperatur im gut meßbaren Gebiet liegt. Hier ist also die auch sonst geringe Möglichkeit, daß sich etwa die Homogenität noch nicht eingestellt hätte, mit Sicherheit auszuschließen. Die bei gewöhnlicher Temperatur trübe Lösung klärte sich bei 60°, war aber nach dem Abkühlen auf 20° wieder trübe. Der Durchfluß durch das Viskosimeter war auch hier schon bemerkbar. Bei 40° wurde die Lösung wieder klar, bestand aber deutlich aus zwei in Form von Tropfen und Schlieren ineinander verteilten Phasen; das Gemisch schäumte sehr stark. Bei 50° war es noch in derselben Art heterogen. Die Durchflußzeit bei 40° schwankte um 20 Proz. Bei 60° wurde das Gemisch im Viskosimeter homogen und verhielt sich von da ab bei der Messung normal. Das außerdem untersuchte Gemisch mit 40 Proz. Wasser, 42 Proz. Natriumoleat und 18 Proz. Phenol (Nr. 69) war sehr unbeweglich, auch bei 90° trat nach stundenlangem Stehen nur teilweise Klärung ein. Anders war das Verhalten des Gemisches mit 20 Proz. Wasser, das 48 Proz. Natriumoleat und 32 Proz. Phenol enthielt (Nr. 73). Obwohl die Masse bei 20° annähernd fest ist und auch im siedenden Wasserbad noch so hohe Viskosität besitzt, daß sie nicht fließt, war das Gemisch bei dieser Temperatur anscheinend klar und homogen. Allerdings ist der Befund unsicher, da durch zahlreiche Luft- und Dampfblasen, die nicht entfernt werden konnten, die Beurteilung erschwert wurde. Das Gemisch mit 60 Proz. Natriumoleat und 20 Proz. Phenol (Nr. 74) war so hochviskos und schlecht mischbar, daß es auch bei höherer Temperatur unmöglich war, eine Entscheidung über homogen oder heterogen zu treffen.

Durch die angegebenen Konzentrationsverhältnisse, bei denen die Gemische mit 70—40 Proz. Wassergehalt bei 80° heterogen wurden, dürfte ein Teil des bereits bei der Besprechung des binären Natriumoleat-Wasser-Systems erwähnten zweiten heterogenen Gebietes umrissen sein, dessen Ausgangspunkt etwas oberhalb 30 Proz. Natriumoleat liegt. Scharf kann diese Kurve durch die angewendete Methodik nicht bestimmt werden. Ihr weiterer Verlauf, ob sie etwa parabolisch zu der Natriumoleat-Wasser-Grenzlinie bei hohen Natriumoleatkonzentrationen zurückkehrt, bleibt überhaupt ungewiß. Für eine solche rückläufige Bewegung scheint zu sprechen, daß der Punkt mit 20 Proz. Wasser, 48 Proz. Natriumoleat und 32 Proz. Phenol wahrscheinlich homogen ist. Ebenso bleibt unentschieden, ob bei höherem Natriumoleat- und geringerem Wassergehalt eine Berührung des eben besprochenen zweiten Gebiets mit dem dritten, das von der Natriumoleat-Phenol-Grenzlinie ausgeht, stattfindet. Der allgemeine Charakter der Isoviskosen, die gerade in der Richtung des Gemisches mit 20 Proz. Wasser und höherem Natriumoleatgehalt hin stark ausgebuchtet und voneinander entfernt sind (siehe Fig. 14), weist darauf hin, daß eine Überdeckung der beiden Gebiete, wenn überhaupt, erst bei ziemlich hohem Natriumoleatgehalt eintreten dürfte.

Das dritte heterogene Gebiet, dessen Grenzlinie von 20 Proz. Natriumoleat/80 Proz. Phenol ausgeht, dürfte flacher sein als das zweite. Ungefähr feststellbare Punkte seiner Begrenzung bei 80° sind durch folgende Gemische gekennzeichnet: 56,66 Proz. Natriumoleat, 33,33 Proz. Phenol, 15 Proz. Wasser (Nr. 75), noch homogen, aber sehr hochviskos; 40 Proz. Natriumoleat, 50 Proz. Phenol, 10 Proz. Wasser (Nr. 76), bei allen Temperaturen noch homogen; 60 Proz. Natriumoleat, 30 Proz. Phenol, 10 Proz. Wasser (Nr. 77), bei 90° sicher heterogen. Die Grenzlinie muß also auf dem Schnitt mit 10 Proz. Wasser zwischen 40 und 60 Proz. Natriumoleat, auf dem

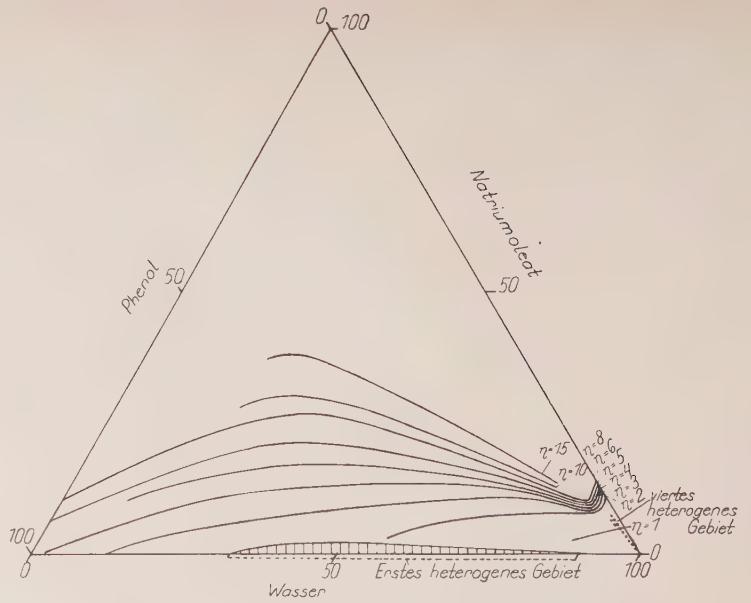

Fig. 13. Isoviskosen des ternären Systems bei 40°.

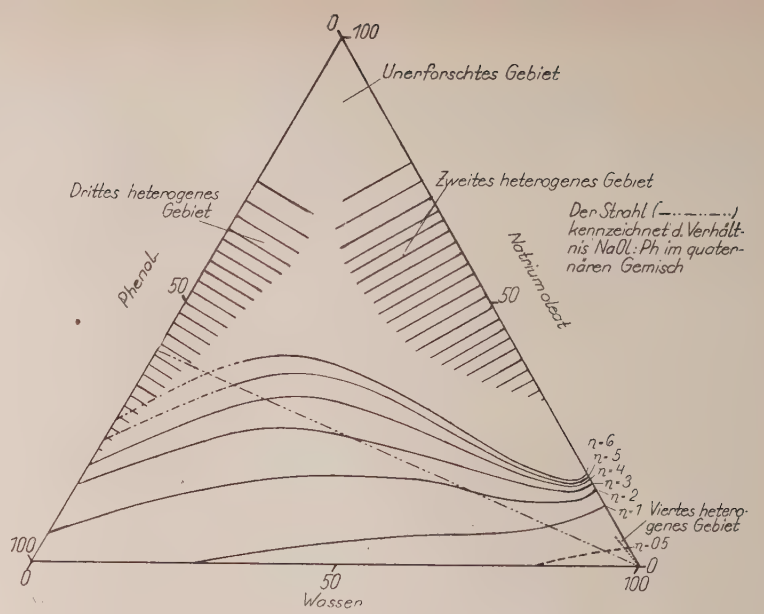

Fig. 14. Isoviskosen des ternären Systems bei 80°.

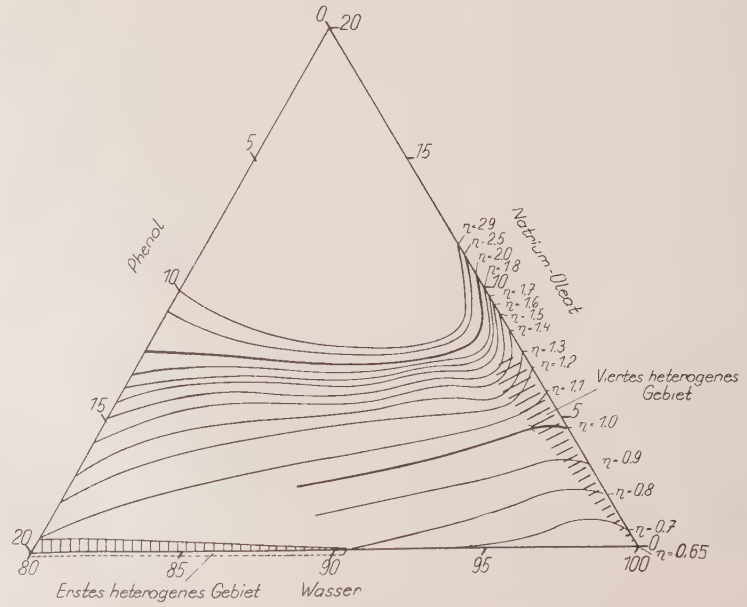

Fig. 15. Vergrößerte Wiedergabe der rechten Ecke der Fig. 13.

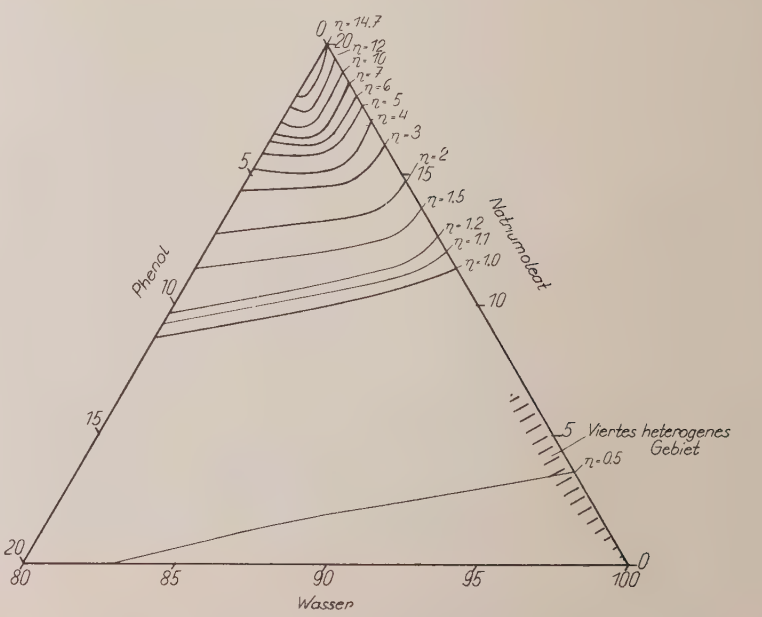

Fig. 16. Vergrößerte Wiedergabe der rechten Ecke der Fig. 14.

mit 15 Proz. Wasser oberhalb ca. 60 Proz. Natriumoleat verlaufen.

Ob oberhalb der beiden heterogenen Gebiete nochmals ein homogenes entsteht, läßt sich an Hand der zur Verfügung stehenden Versuche nicht beurteilen. Eine theoretische Möglichkeit dazu ist vorhanden.

f) Überblick über das gesamte Meßgebiet.

Wie bereits erwähnt, konnten aus den gemessenen Punkten mit Hilfe von Interpolation und, in einigen Fällen, Extrapolation die Isoviskosenkurven ermittelt werden. Die Aufzeichnung dieser Kurven im Dreieckskoordinatensystem wurde für 40 und für 80° durchgeführt. in diesen Figuren wurden auch die besprochenen heterogenen Gebiete gekennzeichnet. Das Gesamtgebiet ist für 40° in Fig. 13, für 80° in Fig. 14 dargestellt. Der Gesamtverlauf der Kurven ist bei beiden Temperaturen in erster Annäherung ähnlich. Mit steigendem Wassergehalt nähern die Isoviskosen einander stark und drängen sich in dem kleinen Gebiet mit mehr als 80 Proz. Wassergehalt für $\eta > 2$ eng zusammen. Bei mittlerem Wassergehalt laufen die Kurven weit auseinander, um sich dann nach der Natriumoleat-Phenolseite hin wieder etwas anzunähern. In dem oberhalb 80 Proz. Wassergehalt liegenden Gebiet ist bei 40° eine sehr ausgeprägte, bei 80° weniger auffallende Rückläufigkeit zu bemerken. Deutlich erkennbar ist das Kurvenbild hier in den Fig. 15 und 16, die dieses Gebiet in vergrößertem Maßstabe darstellen. Der Verlauf der Isoviskosen zeigt, daß hier die Viskositätsfläche einen schmalen Bergrücken besitzt, der sich fast parallel zu der Grenzlinie Natriumoleat-Wasser hinzieht. Dieser Bergrücken entspricht den auf Fig. 6—8 sichtbaren Viskositätsmaxima und steigt ziemlich plötzlich aus der anfangs nur langsam an Höhe zunehmenden Fläche empor. Zur Grenzlinie Natriumoleat-Wasser ist der Abfall sehr steil. Bei 40° steigt der Rücken bis 80 Proz. Wasser in unmeßbar hohe Regionen, bei 80° bleibt er noch meßbar. Weiterhin läßt er sich auch bei 80° nicht verfolgen, aber nach der bereits früher geschilderten Änderung des Verhaltens der experimentell gefundenen Viskositäts-Isothermen zwischen 20 und 30 Proz. Wassergehalt kann man annehmen, daß er in dieser Gegend in die umgebende Fläche aufgeht, wenn er nicht in das bei 30 Proz. Natriumoleat und 70 Proz. Wasser wahrscheinlich vorhandene Maximum einmündet. Sicheres kann hierüber nicht ausgesagt werden. In der Nähe der Grenzlinie Natriumoleat-Phenol ist kein Bergrücken, sondern lediglich ein Anstieg der Viskositätsfläche vorhanden. In der Mitte zwischen dem Bergrücken an der Natriumoleat-Wasser-Seite und dem Anstieg nach der Natriumoleat-Phenol-Seite liegt ein tiefes breites Tal. Bei 40° sind die Höhenunterschiede zwischen Berg und Tal sehr groß, bei 80° werden sowohl die Kontraste wie auch die absoluten Niveaus wesentlich niedriger. Den starken Anstieg des Bergrückens kann man ersehen aus den Fig. 17 und 18.

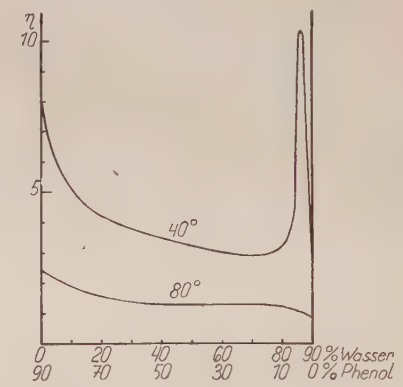

Fig. 17. Schnitt durch die Viskositätsfläche bei 10 Proz. Natriumoleat.

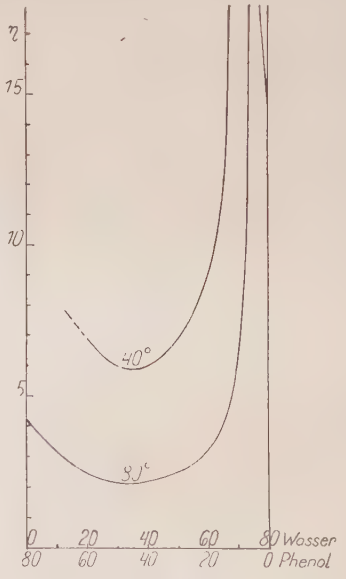

Fig. 18. Schnitt durch die Viskositätsfläche bei 20 Proz. Natriumoleat.

Diese zeigen je bei 40 und 80° zur Phenol-Wasser-Seite parallele Schnitte durch die Viskositätsfläche mit 10 und 20 Proz. Natriumoleatgehalt. Bei 10 Proz. Natriumoleat ist bereits bei 40° ein sehr hoher Bergrücken vorhanden, der zu der Natriumoleat-Wasser-Grenzlinie steil auf einen tiefer als die Talsohle liegenden Punkt abfällt.

Bei 80° tritt das Maximum hier noch nicht auf, sondern von der „Talsohle“ fällt das Niveau zunächst langsam, dann etwas stärker zur Grenzlinie Natriumoleat-Wasser ab. Der Schnitt bei einem Gehalt von 20 Proz. Natriumoleat zeigt, daß der Bergrücken bei 40° in das unmeßbare Gebiet gerückt ist und daher nicht mehr erfaßt werden kann; bei 80° ist das Bild ähnlich dem des Schnittes mit 10 Proz. Natriumoleat bei 40°. Bei noch höher liegendem Natriumoleatgehalt läßt sich innerhalb des homogenen Gebietes nur der starke Abfall der Viskosität mit zunehmendem Wert des Verhältnisses Phenol zu Wasser beobachten. Die Ursachen für die Entstehung des Tales, die in der unterschiedlichen Einwirkung des Wassers und des Phenols auf die Assoziation, Solvatation und Struktur des gelösten Natriumoleats gesehen wurden, sind bereits auf Seite 15 ausführlich erörtert worden.

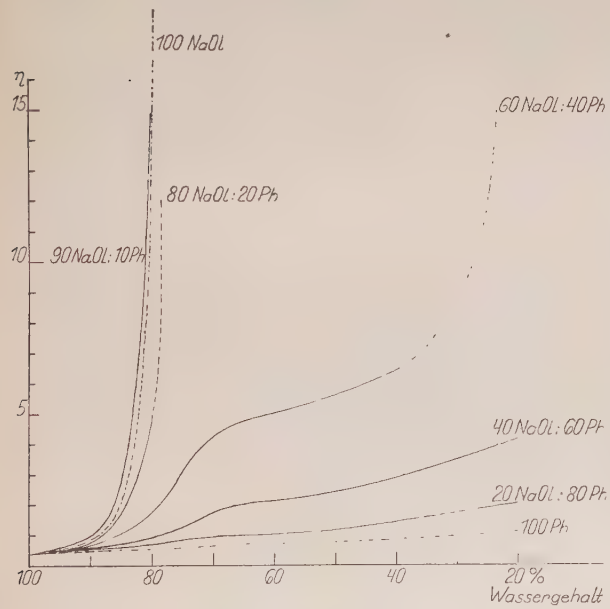

Fig. 19. Viskosität der Gemische gleichen Konzentrationsverhältnisses NaOl:Ph bei wechselndem Wassergehalt.

Sehr instruktiv sind die von der 100 Proz.-Wasser-Spitze des Dreiecks ausgehenden strahlenförmigen Schnitte der Viskositätsfläche, die in Fig. 19 dargestellt sind. Nach den Gesetzen der Figur im Dreieckskoordinatensystem entspricht jeder dieser Schnitte einem konstanten Verhältnis der Komponenten Natriumoleat und Phenol zueinander bei zwischen 100 und 0 Proz. wechselndem Wassergehalt. In der Figur sind strichpunktiert die den Grenzlinien entsprechenden Kurven der reinen wässerigen Natriumoleat- und Phenollösungen eingetragen. Geht man bei der Betrachtung von der bereits bekannten, erst flach, dann steil ansteigenden Kurve der reinen Natriumoleatlösungen aus, so sieht man, daß durch sie das Gebiet der Kurvenschar in zwei ungleiche Teile geteilt wird. In dem kleineren Teil oberhalb der Kurve des reinen Natriumoleats verläuft von den eingezeichneten Kurven die, welche die Viskositätsänderungen mit der Änderung des Wassergehaltes bei dem Verhältnis 90 NaOl : 10 Ph darstellt. Die beiden Kurven schneiden sich aber bei ca. 80 Proz. Wassergehalt. Bei dieser Gesamtkonzentration muß also in Richtung dieses Strahles der Bergrücken bereits verschwunden sein. Die dem Verhältnis 80 NaOl : 20 Ph entsprechende Kurve verläuft bereits unterhalb der des reinen Natriumoleat-Wasser-Gemisches, besitzt aber, soweit verfolgbar, immer noch die steil ansteigende Form. Je mehr sich weiterhin das Verhältnis der Komponenten zugunsten des Phenols verschiebt, um so flacher ist der Verlauf der einander prinzipiell ähnlichen Kurven, deren Struktur am deutlichsten an der des Verhältnisses 60 NaOl : 40 Ph zum Ausdruck kommt. Alle Kurven weisen zwei Wendepunkte auf. Die allgemeine Erniedrigung der Viskositäten weit unter den Wert der wässerigen Natriumoleatlösungen desselben absoluten Gehalts entspricht der mit höherem Phenolgehalt eintretenden Verminderung der Hydratation und Assoziation des Natriumoleats. Die Gemische mit hohem Wassergehalt zeigen im Prinzip den Kurvenverlauf der Natriumoleat-Wasserkurven bis zu einer Gesamtkonzentration von ca. 25 Proz. In dieser Gegend macht sich die Wirkung des Phenols als Lösungsmittel, d. h. die abnehmende Hydratation und Assoziation, durch das Abflachen der Kurve bemerkbar. Erst bei Gemischen mit wenig Wasser [von ca. 60 Proz. Gesamtgehalt an (NaOl + Ph) an] erfolgt wieder ein stärkerer Anstieg zu der hohen Viskosität der wasserfreien Natriumoleat-Phenol-Gemische hin. Die Gesamtkurve scheint aus der Überlagerung zweier Lösungssysteme zu entstehen; der Anfangsteil stellt die Lösung des Natriumoleats und Phenols in überschüssigem Wasser dar, wobei das anwesende Phenol noch keine entscheidende Rolle für die Art der Lösung spielt, während der zweite Teil der Lösung des Natriumoleats und Wassers in überschüssigem Phenol entspricht, bei der der Einfluß des Wassers mit wachsender Gesamtkonzentration an Trockensubstanz immer mehr zurückgeht. Je mehr der Gehalt des Gemisches an Natriumoleat zugunsten des Phenols abnimmt, das heißt, einen je kleineren Winkel der Strahl mit der Phenol-Wasser-Seite des Dreiecks bildet,

um so mehr nähert sich die sich abflachende Kurve in ihrer Form der Phenol-Wasser-Kurve, die ebenfalls zwei Wendepunkte aufweist und die bei der Besprechung des binären Gemisches von Phenol und Wasser als das Bild aus der Überlagerung einer Kurve mit überschüssigem Wasser und einer mit überschüssigem Phenol aufgefaßt wurde. Die Eigenschaften des ternären Systems werden also offenbar weitgehend durch die des binären Phenol-Wasser-Systems bestimmt. Bei 20° ist der Verlauf der hier für 80° dargestellten Kurven prinzipiell der gleiche, soweit das überall höhere Niveau ihn zu ermitteln gestattet.

Die verschiedenen heterogenen Gebiete sind bereits im einzelnen besprochen worden. Exakt bestimmt sind die Grenzen nur von dem ersten von der Phenol-Wasser-Grenzlinie ausgehenden (siehe S. 6). Bei 80° existiert dieses überhaupt nicht mehr, bei 40° ist es bereits sehr klein. Es ist in Fig. 13 und 15 für diese Temperatur zur Darstellung gebracht. Für das zweite, von den binären Natriumoleat-Wasser-Gemischen (siehe S. 6) und das dritte, von den binären Natriumoleat-Phenol-Gemischen (siehe Seite 10) ausgehende heterogene Gebiet wurde auf die Kennzeichnung in diesen Figuren für 40° verzichtet, da ihre Grenzen bei dieser Temperatur nur ganz annähernd bekannt sind. Für 80°, in der Fig. 14, sind diese Gebiete durch Schraffierung in ihrer allgemeinen Lage angegeben, die den bereits entwickelten Anschauungen (siehe S. 16) entspricht. Das sehr kleine vierte heterogene Gebiet der sauren Seifen (siehe S. 12) ist in den vergrößerten Teilbildern 15 und 16 ebenfalls durch Schraffierung, in den Fig. 13 und 14 durch Punktierung angegeben. Es ist interessant zu bemerken, daß es ungefähr dort endet, wo der steile Anstieg der Viskosität bei wachsendem Natriumoleat- und konstantem Phenolgehalt beginnt.

Der Überblick über das gesamte Gebiet und die Betrachtung der von der 100 Proz.-Wasser-Spitze ausgehenden Schnitte ermöglichen, auf das eingangs erwähnte quaternäre System einen Rückblick zu werfen. Das diesem zugrunde liegende wasserfreie ternäre System enthält Natriumoleat und Phenol im Verhältnis 35,64 : 64,35. Es ist bekannt (siehe S. 5), daß das Gemisch bei 25° bei einem Wassergehalt von ca. 25 Proz., bei 80° bei einem solchen von ca. 18 Proz. aus dem zweiten homogenen in das zweite heterogene Gebiet übergeht. Wenn man nun vom Xylolgehalt des Gemisches absieht und berechnet, in welchem prozentuellen Verhältnis die restlichen drei Komponenten Natriumoleat, Phenol und Wasser zueinander stehen, so ergibt sich, daß bei 25° auf 37,5 Proz. (NaOl + Ph) 63,5 Proz. Wasser, bei 80° auf 45,4 Proz. (NaOl + Ph) 54,6 Proz. Wasser entfallen. Wenn wir nun die für 80° gültigen Zahlen mit den strahlenförmigen Schnitten der Fig. 19 vergleichen, so können wir feststellen, daß der Übergangspunkt vom zweiten homogenen in das zweite heterogene Gebiet in Richtung steigender Wassermengen hinter den einen Inflexionspunkt der Kurve fällt, und zwar hinter den Übergangspunkt von Gemischen mit überschüssigem Phenol zu solchen mit überschüssigem Wasser. Die Bildung des zweiten homogenen Gebietes erfolgt bei einem nur um einige Prozente geringerem Wassergehalt, so daß der Inflexionspunkt innerhalb des zweiten homogenen Gebietes liegt. Hand in Hand mit diesem Übergang verläuft auch die Phasenumkehr der entstehenden Emulsionen. Die geschilderte Lage des Inflexionspunktes bei dem ternären System zwischen dem Gebiet der Phasenumkehr des quaternären Systems zeigt, daß für das Verhalten des quaternären Systems die physikalisch-chemischen Eigenschaften des ternären Systems von ausschlaggebender Bedeutung sind. Somit zeigt sich auch, daß die am angeführten Ort entwickelte Arbeitshypothese den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

VI. Natriumoleat-Wasser-Gemische mit Säurezusatz.

Zur Beurteilung des Anteils der Bildung saurer Seifen neben der Solvatation durch Phenol an der Entstehung des Maximums (siehe S. 13) wurde die Viskosität einiger Natriumoleatlösungen bei Zusatz von Essigsäure und Borsäure gemessen. Die zugesetzten Säuremengen wurden so gewählt, daß ihr Anteil an der Wasserstoffkonzentration der Lösung dem des sonst vorhandenen Phenols gleich war, mit der Genauigkeit, welche die sehr kleine und nur für ganz verdünnte Lösungen genau bekannte Dissoziationskonstante des Phenols zuließ. In Lösungen, die solchen mit einer Gesamtkonzentration von 10 Proz. (NaOl + Ph) entsprechen (Tab. XII, Nr. 77—82), ist die Erhöhung durch die zugesetzten Säuremengen bei 30° wesentlich geringer als die durch die entsprechende Menge Phenol. Die größte Steigerung bei dem Gemisch mit 9,5 Proz. NaOl unter Zusatz von 0,37 ccm 10^{-5} n Essigsäure in 10 ccm Lösung (Nr. 81) betrug 20 Proz., während die Viskosität des Gemisches mit 9,5 Proz. NaOl + 0,5 Proz. Ph 95 Proz. höher ist, als die der 9,5prozentigen reinen Natriumoleatlösung. Bei dem Gemisch mit 8,0 Proz. NaOl und 1,5 ccm Essigsäure trat sogar eine Erniedrigung um 1 Proz. ein, während das

entsprechende Gemisch mit Phenol eine Erhöhung um 150 Proz. zeigt. Allerdings war diese Lösung, und in geringerem Maße auch die anderen, etwas getrübt, und es könnte die Wirkung durch die demnach beginnende Ausscheidung saurer Seifen vernichtet werden. Diese Möglichkeit besteht bei den bei 80° untersuchten Lösungen, deren Gehalt solchen mit 20 Proz. (NaOl + Ph) entsprach (Tabelle XIII), nicht, da diese mit Ausnahme der borsäurehaltigen, die überhaupt ein etwas abweichendes Verhalten zeigte, klar waren und es auch nach dem Erkalten blieben. Hier war zwar die Steigerung größer, ca. 25 Proz., aber doch noch wesentlich geringer als bei den Gemischen mit Phenolzusatz, wo sie 100—150 Proz. betrug.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß für die Ausbildung der Viskositätsmaxima die Säurewirkung des Phenols nur von mäßiger Bedeutung sein kann. Demnach müßte ausschlaggebend dafür die Solvatation des Natriumoleats durch Phenol oder sein permutoides Eindringen in die Mizelle sein, bis die mit dem Phenolgehalt zunehmende Desaggregation diese Wirkung überwiegt.

VII. Wechselwirkungen des Natriumoleats und Phenols in wässeriger Lösung.

Die vorhergehenden Untersuchungen des ternären Systems führten zu dem Schluß, daß zwischen Natriumoleat und Phenol in wässeriger Lösung irgendwelche Wechselwirkungen bestehen müssen. Durch das Auftreten des vierten heterogenen Gebietes wurde wahrscheinlich gemacht, daß in Lösungen geringer Konzentration, in denen sich das Natriumoleat vorwiegend in molekularem Zustand befindet, die Bildung saurer Seifen durch die Säurewirkung des Phenols wesentlich verstärkt wird; für das Auftreten des Viskositätsmaximums bei geringem Phenolzusatz zu konzentrierteren Lösungen, in denen die Möglichkeit der Bildung saurer Seifen sowieso durch die mizellare Struktur des gelösten Natriumoleats verringert ist, reicht nach den Untersuchungen des vorigen Kapitels diese Erklärung nicht aus. Als mögliche Ursache des Maximums war in erster Linie die Solvatation des Natriumoleats durch das Phenol oder sein permutoides Eindringen in die Mizelle, außerdem aber noch die Bildung einer Additionsverbindung erwähnt worden, eine Annahme, die durch die einfachen Molverhältnisse Natriumoleat zu Phenol beim Maximum nahegelegt wurde.

Alle diese Arten der Wechselwirkung müssen die Verteilung des Phenols zwischen Wasser und einer organischen Flüssigkeit beeinflussen. Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten Tetrachlorkohlenstoff zu Wasser mit und ohne Zusatz von Natriumoleat (Messung Nr. 87—89) zeigte den erwarteten Effekt. Während der Verteilungskoeffizient bei einer einprozentigen wässerigen reinen Phenollösung 0,3810 ist, sinkt er auf Zusatz von 1 Proz. Natriumoleat auf 0,2488, auf Zusatz von 9 Proz. Natriumoleat sogar auf 0,0421.

Um über die Möglichkeit der Bildung einer stabilen Anlagerungsverbindung zwischen Natriumoleat und Phenol bei irgendwelchen Konzentrationsverhältnissen eine Entscheidung treffen zu können, wurde untersucht, ob durch die Gegenwart von Natriumoleat die Destillierbarkeit des Phenols mit Wasserdampf und seine Extrahierbarkeit mit Äther beeinträchtigt werden (Tab. XIV Nr. 90—95). Es wurden zu diesen Untersuchungen im allgemeinen an Natriumoleat hochkonzentrierte Lösungen gewählt, in denen der Anteil des molekular vorhandenen neben dem mizellar vorhandenen und damit die Bildung saurer Seifen vernachlässigt werden kann, da dadurch eventuell die Bildung einer Verbindung vorgetäuscht werden könnte. Wenn auch diese Versuche infolge der physikalischen Eigenschaften der hochkonzentrierten Natriumoleatlösungen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiteten, konnte doch der Nachweis erbracht werden, daß innerhalb der Fehlergrenzen das Phenol bei allen Konzentrationsverhältnissen restlos der Lösung entzogen werden kann, abgesehen von dem Gemisch mit 30 Proz. Natriumoleat (Nr. 95), wo aber die Verminderung der Extrahierbarkeit und Destillierbarkeit um einige Prozent sich zwanglos durch die hier besonders großen experimentellen Schwierigkeiten erklären läßt.

Dieses Ergebnis läßt die Wahl zwischen zwei Schlußfolgerungen. Entweder verläuft zwischen Natriumoleat und Phenol eine vollkommen reversible chemische Reaktion, oder die Wirkung des Phenols auf die Eigenschaften der Natriumoleatlösungen ist in erster Linie durch die Solvatation des Natriumoleats durch Phenol und sein permutoides Eindringen in die Mizelle zu erklären. Da die erste Erklärung nur auf unkontrollierbaren Vermutungen beruht, die zweite dagegen auch durch die sonst im Verlauf der Untersuchung beobachteten Erscheinungen nahegelegt wird, dürfte sie entschieden vorzuziehen sein.

VIII. Zusammenfassung.

Die mit Rücksicht auf das quaternäre System Xylol-Natriumoleat-Phenol-Wasser durchgeführten Untersuchungen der Systeme aus Natriumoleat, Phenol und Wasser zeitigten folgende Ergebnisse:

1. Die Viskosität des binären Systems Natriumoleat-Wasser nimmt bei allen Temperaturen mit steigender Konzentration zunächst langsam, dann sehr rasch zu. In Übereinstimmung mit der beim steilen Anstieg der Kurve in stärkerem Maße einsetzenden Strukturänderung des gelösten Natriumoleats steht, daß einerseits in dem Gebiete des flachen Anstiegs die Arrhenius'sche Gleichung für die Änderung der Viskosität mit der Konzentration bei molekularen Lösungen annähernd gilt, während sie vom Beginn des Anstiegs ab versagt, daß anderseits gerade von dort ab die Berechnung der Hydratation mit Hilfe der Hatschek'schen Gleichung für kolloide Lösungen, deren disperse Phase mehr als 50 Proz. des Volumens einnimmt, aus der Viskosität sinnvolle Werte ergibt unter der Voraussetzung, daß der Einfluß der Assoziation und Struktur gegenüber der Hydratation gering ist. Bei einer Konzentration von etwas über 30 Proz. Natriumoleat, wo nach dieser Berechnung die disperse Phase 100 Proz. des Volumens einnimmt, wird das Gemisch heterogen.

2. Die Änderung der Viskosität des binären Systems Phenol-Wasser mit der Konzentration der beiden Komponenten wurde, in Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen Scarpas, ebenso wie die Änderungen der Dichte mit der Konzentration bei über der kritischen liegenden Temperaturen als durch Kurven mit zwei Inflexionspunkten darstellbar gefunden. Diese Kurven können aufgefaßt werden als das Ergebnis der Überlagerung zweier Lösungssysteme von wenig Phenol und überschüssigem Wasser einerseits, von wenig Wasser und überschüssigem Phenol anderseits.

3. Das binäre System Natriumoleat-Phenol zeigt in seinen allgemeinen Eigenschaften und in dem Verlauf seiner Viskositäten ein typisch anderes Verhalten als das Natriumoleat-Wasser-System, und zwar in der Richtung, daß das Natriumoleat bei gleicher Konzentration hier viel niedriger solvatisiert und assoziiert sein muß als im Wasser. Bei 20 Proz. Gehalt an Natriumoleat wird das Gemisch auch bei 80° heterogen.

4. Die Viskositäten des ternären Systems Natriumoleat-Phenol-Wasser zeigen, in der Richtung der Schnitte durch die Viskositätsfläche mit konstantem Wassergehalt betrachtet, je nach dem Wassergehalt der einzelnen Schnitte ein verschiedenes Verhalten. Während bei dem ternären Gemisch mit 95 Proz. Wassergehalt die gefundenen Viskositäten praktisch linear verlaufen, weiterhin aber bis zu 80 Proz. Wassergehalt durchweg vom linearen Verlauf in Richtung erhöhter Viskosität abweichen und sich bei einer Phenolkonzentration von ungefähr 1 Proz. in diesem Gebiet zu einem mit abnehmender Wasserkonzentration immer schärfer ausgebildeten Maximum erheben, steigen die Viskositäten der Gemische mit 70—20 Proz. Wassergehalt noch höher ins unmeßbare Gebiet, wobei das Maximum, wenn ein solches überhaupt noch vorhanden sein kann, verschwindet. Bei gleichbleibendem Natriumoleatgehalt sinkt die Viskosität mit zunehmendem Phenolgehalt. Die allgemeine Erklärung für dieses Verhalten wurde darin gefunden, daß die geringe Assoziation und Solvatation des Natriumoleats im Phenol mit abnehmendem Wassergehalt des Gemisches immer mehr dessen Verhalten bestimmt, so daß auch die Hydratation zwangsläufig abnimmt. Bei hohen Wasserkonzentrationen wirkt das Phenol nicht als Lösungsmittel, sondern es beteiligt sich am Aufbau der hydratisierten Mizellen, sei es durch Einlagerung in die Solvathülle, sei es durch permutoides Eindringen. An der Ausbildung des Maximums in diesem Gebiet gerade bei geringen Phenolkonzentrationen sind mehrere Faktoren beteiligt. Der erste ist die durch die Säureeigenschaft des Phenols verstärkte Bildung saurer Seifen, die bei niedrigen Gesamtkonzentrationen von Natriumoleat und Phenol zum Auftreten von Inhomogenitäten führt, als deren Vorstufe bei einem Wassergehalt von unter 95 Proz. das Maximum aufgefaßt werden kann. Diese Säurewirkung reicht jedoch nachweislich nicht dazu aus, um die Höhe des Maximums zu erklären, abgesehen davon, daß sie mit steigendem Natriumoleatgehalt abnehmen muß, wenn die molekulare Lösungsart durch die mizellare allmählich ersetzt wird. Dagegen ermöglicht die mit der Zunahme des Natriumoleatgehaltes in Gemischen mit konstantem Wassergehalt wachsende Mizellargröße gerade in diesem Gebiet einen besonders hohen Einfluß der oben besprochenen Beteiligung des Phenols am Aufbau der Mizellen, während mit steigendem Phenolgehalt die Größe der Mizellen teils durch den Konzentrationsrückgang des Natriumoleats, teils durch die desaggregierende Wirkung des Phenols zurückgeht. Daß eine beständige chemische Additionsverbindung für die Entstehung des Maximums nicht in Frage kommt, wurde nachgewiesen.

Die hier an Hand der Schnitte gleicher Wasserkonzentration besprochenen Erscheinungen lassen sich auch so beschreiben, daß mit wachsendem Konzentrationsverhältnis Phenol zu Natriumoleat das Verhalten der Lösungen immer ähnlicher dem der binären Phenol-Wasser-Gemische wird, in dem Sinne, daß bei hohen Wasserkon-

zentrationen ein Gemisch vorhanden ist, das als eine Lösung von Natriumoleat und Wasser in Phenol betrachtet werden kann. Die Eigenschaften des ternären werden offenbar weitgehend durch die des binären Phenol-Wasser-Systems bestimmt.

5. Es wurde das Auftreten mehrerer heterogener Gebiete des ternären Systems neben dem bereits aus der Literatur bekannten ersten, das von dem binären Phenol-Wasser-System ausgeht, festgestellt und ihre Lage annähernd bestimmt. Das zweite heterogene Gebiet geht aus von dem binären Natriumoleat-Wasser-Gemisch; seine Grenze verschiebt sich mit wachsendem Phenolgehalt in die Richtung höherer Natriumoleatkonzentrationen. Das dritte heterogene Gebiet geht aus von dem binären Natriumoleat-Phenol-System; seine Grenze erstreckt sich mit zunehmendem Wassergehalt ebenfalls in die Richtung höherer Natriumoleatkonzentrationen. Ob sich in dieser Richtung die beiden heterogenen Gebiete überschneiden und ob etwa oberhalb ihrer noch einmal ein homogenes Gebiet auftritt, konnte mit den angewendeten Methoden nicht entschieden werden. Außer diesen drei, von den Grenzlinien sich in das Gebiet des ternären Systems hinein erstreckenden heterogenen Gebieten wurde noch ein viertes bei niedriger Gesamtkonzentration an Natriumoleat und Phenol festgestellt, bei der das Natriumoleat noch in starkem Maße molekular gelöst ist. Es entsteht auf geringen Phenolzusatz zu den reinen Natriumoleatlösungen durch Ausscheidung saurer Seife und mündet bei ganz niedrigem Natriumoleatgehalt in die Grenzlinie Natriumoleat-Wasser ein.

6. Der Übergangspunkt von den Gemischen, welche als Lösung von Natriumoleat und Wasser in Phenol betrachtet werden können in die, welche Lösungen von Natriumoleat und Phenol in Wasser darstellen, liegt innerhalb der Konzentrationsverhältnisse von Natriumoleat, Phenol und Wasser, bei denen das zweite homogene Gebiet des quaternären Systems Xylol-Natriumoleat-Phenol-Wasser auftritt. Das Verhalten dieses quaternären Systems ist also durch die Eigenschaften des ternären bestimmt. Die dafür entwickelte Arbeitshypothese findet somit ihre Bestätigung.

B. Experimenteller Teil.

I. Allgemeines über die Viskositätsmessungen.

a) Prinzip der Meßmethode.

Die Viskositäten sämtlicher Gemische wurden als relative Viskositäten mit dem Ostwald-Viskosimeter isoman gemessen. Als Bezugseinheit wurde bei allen Messungen für alle Temperaturen die Viskosität des Wassers von 20° gewählt, da diese ziemlich genau gleich einem Centipoise ist, so daß die angegebenen relativen Werte für η nur um 0,5 Proz. von den absoluten in Centipoisen abweichen[1]).

Zur Bestimmung der Dichte wurden Ostwald-Spengler'sche Pyknometer verwendet.

b) Prinzipielle Fehler und deren Eliminierung.

Für die isomane Messung der relativen Viskositäten mit dem Ostwald-Viskosimeter ist Vorbedingung:

1. daß die Messungen unterhalb der Grenzgeschwindigkeiten des Durchflusses ausgeführt werden, bei welchen turbulente Strömung eintritt,

[1]) C. Bingham und R. F. Jackson, Scient. Papers Bureau of Standarts, Nr. 298, 72 (1917).

2. daß der hydrostatische Druck bei konstanter Niveaudifferenz nur proportional der Dichte der Flüssigkeit sich ändert.

Praktisch werden diese Bedingungen dadurch erfüllt, daß

1. für jede zu untersuchende Flüssigkeit ein Viskosimeter gewählt wird, in dem ihre Durchflußzeit einen empirisch festgesetzten Grenzwert nicht unterschreitet,

2. in jedes Viskosimeter für jede Messung das genau gleiche Eichvolumen von Flüssigkeit eingefüllt wird.

Die exakte Erfüllung der zweiten Bedingung hätte, da die Viskositäten sämtlicher zu untersuchender Lösungen über den Temperaturbereich von 20—80° verfolgt werden sollten, sehr viel zeitraubende Mühe verursacht; die Erfüllung der ersten Bedingung bleibt zunächst fraglich.

Es wurden daher Untersuchungen darüber angestellt, ob und in welchem Maße praktisch die Bedingungen dadurch verletzt werden, daß für jede Messungsreihe das Viskosimeter bei der niedrigsten Meßtemperatur mit dem Eichvolumen von Flüssigkeit dieser Temperatur gefüllt wird und die Messungen mit dem einmal gefüllten Instrument über das gesamte Temperaturgebiet mit abnehmenden Durchflußzeiten durchgeführt werden. Der dabei entstehende Fehler wurde ausgedrückt durch das Verhältnis der wahren, aus der Literatur bekannten, relativen Viskosität bei 80° zu derjenigen, welche unter den angegebenen praktischen Bedingungen bei 80° gefunden wurde.

Die Werte dieses Quotienten $\beta = \eta_{80}/\eta'_{80}$ der verwendeten Instrumente schwanken bei der Bestimmung mit Wasser zwischen 0,965 und 0,725; die Fehler sind also von derartiger Größe, daß bei einer Genauigkeit der Messungen von 2—3 Proz. ihre Eliminierung erforderlich ist. Um den dazu geeigneten Weg zu finden, wurde die Abweichung der praktischen Bedingungen von den angegebenen Voraussetzungen im einzelnen untersucht.

Am naheliegendsten ist zunächst die Annahme, daß die unter 2 zusammengefaßten Voraussetzungen durch die Wärmeausdehnung des Apparates und die der Flüssigkeit in beträchtlichem Ausmaß verletzt werden.

Die Überlegung zeigt, daß die Wärmeausdehnung des Apparates dafür nicht in Betracht kommt, da sie nicht nur gering ist gegen die der Lösung, sondern auch die dadurch beeinflußten Größen der Poiseuilleschen Gleichung im Zähler und im Nenner in derselben Potenz auftreten, so daß sich deren Ausdehnungskoeffizienten gegenseitig aufheben[2]).

Um den Einfluß der Wärmeausdehnung der Flüssigkeit feststellen zu können, wurde ein Viskosimeter gebaut, das mit einem Überlauf oberhalb der Kugel des kapillaren Schenkels und mit einer Marke unterhalb der Kugel des anderen Schenkels versehen war. Dadurch, daß die Flüssigkeit vor Beginn der Messungen im kapillaren Schenkel hochgesaugt wurde, bis ihre Oberfläche im anderen Schenkel die Marke erreichte, konnte durch diese und den Überlauf bei jeder Temperatur ein konstantes Volumen eingestellt werden. Der Apparat, dessen Durchflußzeit für Wasser von 20° $T_{20} = 93{,}5$ Sek. betrug, zeigte mit Wasser bei 80° ein $\beta = 0{,}932$, unabhängig davon, ob mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtung das Volumen bei dieser Temperatur eingestellt wurde oder die Durchflußzeit des bei 20° eingestellten Volumens bei 80° gemessen wurde.

Dieses Ergebnis führte zu der Überzeugung, daß die Abweichungen durch Strömungsturbulenz hervorgerufen werden. Die Größe der Störung hängt von der Weite der Kapillaren ab, und zwar nimmt sie bei hoher Viskosität erst bei relativ weiten Kapillaren zu berücksichtigende Werte an, macht sich dagegen bei niedrigen Viskositäten bereits bei relativ engen Kapillaren bemerkbar. Da die Abweichungen auch bei reinem Wasser auftreten, ist es unwahrscheinlich, daß die Strukturviskosität der Lösungen dabei eine wesentliche Rolle spielt. Die mit steigender Temperatur abnehmende Viskosität bringt es mit sich, daß bei derselben Kapillare die Abweichungen mit der Temperatur größer werden. Ihre Größe läßt sich, wenn der Durchmesser D der Kapillare bekannt ist, abschätzen mit Hilfe der Reynolds'schen Kennzahl[3]) $R = \frac{v.D.d}{\eta}$, worin v die mittlere Geschwindigkeit in der Kapillare bedeutet.

Die Reynoldszahl wurde berechnet für das oben beschriebene Viskosimeter und für ein weiteres Instrument mit Kapillare bekannter Weite, das für Wasser bei 20° eine Durchflußzeit von 25,8 Sek. und für 80° ein $\beta = 0{,}851$ zeigte. Es ergab sich für das oben beschriebene Viskosimeter mit Wasser von 20° R zu 48,5, mit Wasser von 80° R zu 340,5, für das eben erwähnte Instrument die entsprechenden Werte zu 64,6 und 409. Wenn auch die Reynoldszahl in beiden Instrumenten mit wachsender Temperatur auf ungefähr das siebenfache ansteigt, ist sie doch von dem Wert für das Umschlagen der laminaren in turbulente Strömung ($R \approx 1400$) noch weit entfernt.

Indessen bereits in diesem Gebiet treten mit wachsender Reynoldszahl steigende Störungen an den Rohrenden auf, einerseits deswegen, weil das Poiseuille'sche Gesetz nur dann streng gilt, wenn man die Strömung in einem Teil eines längeren Rohres, in dem die Flüssigkeit bereits konstante Geschwindigkeit angenommen hat, und nicht über die ganze Länge der Kapillare betrachtet, anderseits wegen der an den Rohrenden auftretenden Abweichungen von der laminaren Strömung. Beide Ursachen bewirken eine Erhöhung der Durchflußzeit und damit scheinbar der Viskosität, stimmen also der Richtung nach mit den beobachteten Abweichungen überein. Zur Eliminierung des ersten Fehlers wird in der Literatur die Hagenbach-Couette'sche Korrektion[4]) angegeben, über deren Größe und Anwendung die Meinungen aber geteilt sind. Für den zweiten Fehler gibt ebenfalls Couette eine Methode an, ihn durch Vergleich von Rohren gleichen Durchmessers, aber verschiedener Länge zu beseitigen, die sich aber nur bei Viskosimetern mit auswechselbaren Kapillaren anwenden läßt. Grüneisen[5]) kommt in einer eingehenden

[2]) J. Friedländer, a. a. O.

[3]) O. Reynolds, Phil. Trans. A **174**, 935 (1883); **177**, 171 (1886).

[4]) M. Couette, Ann. de Chim. et Phys. (6), **21**, 433 (1890).

[5]) E. Grüneisen, Abh. Phys. Techn. Reichsanstalt **4**, 151 (1904).

Untersuchung zu dem Schluß, daß diese Korrekturen nicht ausreichend sind, da die Störung durch Turbulenz sich in das Innere der Kapillare von den Rohrenden her fortpflanzt und gibt eine empirische Formel zur Ermittelung der Grenzgeschwindigkeit an, bei der unter den jeweiligen Bedingungen die Störung ein Promill nicht überschreitet. Für die vorliegenden Zwecke ist diese Formel nicht brauchbar, da die notwendige und erreichbare Genauigkeit nur zirka 2 bis 3 Proz. beträgt.

Praktisch wurde die Abhängigkeit der Größe der Fehler von der Reynoldszahl dadurch nachgewiesen, daß in dem Viskosimeter mit der weitesten Kapillare β einerseits für Wasser ($T_{20} = 12{,}93$ Sek.), anderseits für eine Zuckerlösung von ungefähr der doppelten Durchflußzeit[6]) bestimmt wurde. Es ergab sich $\beta = 0{,}962$ für die Zuckerlösung gegenüber $\beta = 0{,}725$ für Wasser. Bei einer Steigerung der Durchflußzeit auf reichlich das doppelte geht also bereits der Fehler von 28 Proz. auf 4 Proz. zurück, das heißt auf den siebenten Teil. Es hängt also offenbar nur von der Wahl eines Instrumentes mit geeigneter Durchflußzeit ab, den Fehler so weit zu reduzieren, daß er außer Betracht bleiben kann. Dies bot für die vorliegenden Untersuchungen keine Schwierigkeiten.

Im allgemeinen wurden Instrumente benutzt, deren Durchflußzeit für die betreffende Lösung bei 20° höher als 120 Sekunden war. Ein Viskosimeter, das für Wasser von 20° eine Durchflußzeit von 121,3 Sekunden besaß, zeigte bei 80° eine Abweichung von 3 Proz. vom richtigen Werte. Dieser Fehler dürfte, im Durchschnitt, der höchste sein, mit denen die Messungen bei 80° behaftet sein können, wenn die Viskosität der Lösungen in ähnlicher Weise wie die des Wassers zwischen 20 und 80° abnimmt. Da er praktisch nicht von großer Bedeutung ist, wurden die Messungen in der angegebenen einfachen Weise vorgenommen, ohne irgendwelche Korrekturen anzubringen.

Das Verfahren erwies sich als durchaus zweckmäßig. In den gefundenen Kurven schließen sich die mit verschiedenen Instrumenten ermittelten Werte kontinuierlich aneinander an, was nicht der Fall sein könnte, wenn sie mit beträchtlichen, von Instrument zu Instrument und von Lösung zu Lösung wechselnden Fehlern behaftet wären.

[6]) Deren wahre Viskosität bekannt ist aus E. Bingham und R. F. Jackson, a. a. O.

c) Apparatur, Meßgenauigkeit.

Zur Einstellung der Meßtemperatur (von 10° zu 10° zwischen 20 und 80°) erwies sich als praktisch ein

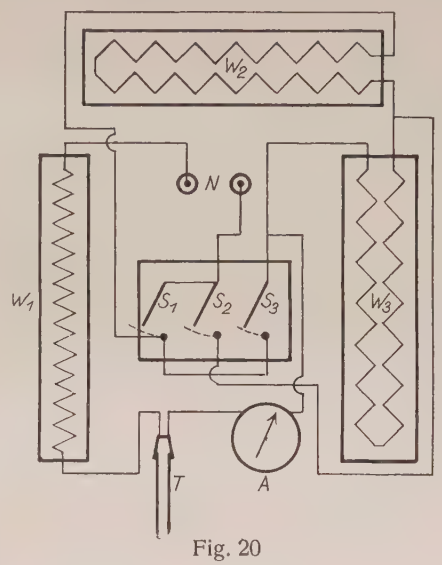

Fig. 20

Schaltung zur Regulierung der Badtemperatur.

N = Netzanschluß (220 Volt)
T = Tauchsieder (400 Watt)
A = Ampèremeter
S_1, S_2, S_3 = Hebelschalter
W_1 = Gleitwiderstand (1750 Ω, 0,6 A) zur Feinregulierung bei niedrigen Temperaturen
W_2, W_3 = Gleitwiderstände (je 260 Ω, 1,3 A)

Kombination von W_2 und W_3:
Strom über S_1 geschlossen: W_2 und W_3 hintereinander geschaltet, Strom über S_2 geschlossen: Nur W_3 eingeschaltet, Strom über S_2 und S_3 geschlossen: W_2 und W_3 parallel geschaltet, Strom über S_1 und S_3 geschlossen: Beide Widerstände ausgeschaltet.

II. Dichtebestimmungen.

Tabelle II. Dichten der Natriumoleat-Wasser-Gemische.

Gew.-% Naoleat	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
0,99	0,999	0,997	0,994	—	—	0,985	0,981
2,00	1,000	0,998	0,997	0,994	0,990	0,985	0,980
4,00	1,001	0,999	0,996	0,993	0,990	0,986	0,980
6,00	1,001	0,999	0,996	0,993	0,989	0,984	0,979
8,00	1,001	0,999	0,996	0,993	0,989	0,984	0,978
10,00	1,001	0,999	0,996	0,992	0,989	0,981	0,975
12,00	1,002	0,999	0,996	0,992	0,986	—	0,974
14,00	1,002	0,999	0,996	0,991	0,987	0,982	0,974
18,00	—	—	—	0,992	0,986	0,981	0,975

Tabelle III. Dichten der Phenol-Wasser-Gemische.

Gew.-% Phenol	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
1,97	1,000	0,997	0,994	0,989	—	0,980	0,973
5,00	1,002	1,000	0,996	0,992	0,987	0,981	0,975
9,49	—	—	0,999	0,995	0,990	0,985	0,979
14,13	—	—	—	—	0,993	0,987	0,981
24,98	—	—	—	—	—	0,993	0,984
31,73	—	—	—	—	—	0,996	0,990
36,98	—	—	—	—	—	0,998	0,994
44,95	—	—	—	—	—	1,002	0,992
60,01	—	—	—	—	1,015	1,008	1,000
72,94	—	1,045	1,038	1,031	1,023	1,016	1,006
80,00	1,058	1,051	1,044	—	1,028	1,020	1,010
90,00	1,065	1,057	1,049	1,042	1,033	1,025	1,015
100,00	—	—	—	1,049	1,039	1,030	1,020

Tabelle IV. Dichten der Phenol-Natriumoleat-Gemische.

Gew.-% NaOl	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
10,00	—	—	1,05	—	1,03	1,021	1,01
15,00	—	—	—	—	1,02	1,01	1,00
20,00	—	—	—	—	—	—	1,00

Tabelle V. Dichten der ternären Gemische.

Gewichts-Prozent H_2O	NaOl	Ph	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
95,00	1,00	4,00	1,001	0,998	0,995	0,991	0,986	0,981	0,975
95,00	2,50	2,50	1,000	0,998	—	—	0,985	0,980	0,975
95,00	4,00	1,00	1,001	0,998	0,995	0,991	0,986	0,981	0,977
95,00	4,50	0,50	1,000	0,998	0,994	0,990	0,985	0,979	0,974
92,50	5,25	2,25	1,000	—	0,995	—	0,986	—	0,975
92,48	6,03	1,49	1,000	—	0,994	—	0,986	—	0,974
92,51	6,74	0,75	—	—	0,995	—	0,985	—	0,974
90,00	2,50	7,50	1,005	1,001	0,998	0,993	0,988	—	0,976
90,00	5,00	5,00	1,002	1,000	0,996	0,991	0,986	0,980	0,975
90,00	6,00	4,00	1,002	0,999	0,995	0,991	0,987	0,981	0,976
90,00	7,00	3,00	1,002	—	0,996	—	0,986	—	0,976
90,00	8,00	2,00	1,002	—	—	0,991	—	—	0,975
90,01	8,99	1,00	1,002	—	—	—	—	—	0,975
80,01	2.00	17,99	1,012	1,008	1,004	1,000	0.994	0,988	0,984
79,99	6,00	14,01	1,010	1,007	1,003	0,998	0,993	0,987	—
80,00	10,00	10,00	1,009	1,005	1,001	0,997	0,992	0,986	0,980
80,01	13,99	6,00	1,005	1,003	0,997	—	0,989	—	0,977
80,01	17,99	2,00	—	—	—	—	0,987	0,983	0,977
70,00	15,00	15,00	1,014	—	1,003	—	0,993	—	0,982
69,69	21,22	9,09	—	—	1,002	—	0,991	—	0,978
60,65	3,93	35,42	1,026	1,021	1,015	1,010	1,003	0,995	0,987
60,67	11,80	27,53	1,023	—	1,012	—	—	—	0,986
60,65	19,67	19,68	1,018	1,013	1,008	1,002	—	0,990	0,983
60,98	27,32	11,70	1,016	—	1,008	—	0,998	—	0,985
40,06	5,99	53,95	1,039	—	1,027	—	1,012	—	0,996
40,00	18,00	42,00	1,034	—	—	1,015	—	1,000	0,994
39,99	30,00	30,01	1,027	1,022	1,016	—	1,003	—	0,989
40,10	35,94	23,96	—	—	—	1,005	—	—	0,986
19,97	8,00	72,03	1,052	—	1,038	—	1,023	1,015	1,007
20,03	23,99	55,98	1,041	—	—	1,021	—	—	0,997
19,98	40,01	40,01	1,030	—	1,019	—	1,005	—	0,989

Wasserbadgefäß in Form eines starkwandigen Stutzens von fünf Liter Inhalt. Der Stutzen war außen mit mehreren Schichten Asbestpapier umhüllt, abgesehen von einigen Sehschlitzen, die mit Hilfe zweier Lote die senkrechte Einstellung des Viskosimeters und die Ablesung ermöglichten. Zur Heizung des durch einen Rührer bewegten Wassers diente ein Tauchsieder, der in der aus der Schaltskizze (Fig. 20) ersichtlichen Weise mit drei Gleitwiderständen so zusammengeschaltet war, daß der erste, empfindliche zur Einregulierung ganz geringer Stromstärken (zur Elimination der Schwankungen der Zimmertemperatur) verwendet werden konnte, die beiden anderen mit Hilfe von drei Hebelschaltern sich so hintereinander, parallel und ausschalten ließen, daß jede Stromstärke bequem mit der erforderlichen Genauigkeit einstellbar war. Zunächst wurde von 0,1 zu 0,1 Amp. die jeweils erreichbare Höchsttemperatur festgestellt und so eine Eichkurve aufgenommen, die annähernd die für jede Temperatur erforderliche Stromstärke abzulesen gestattete; dann wurde, bei der Durchführung der Messungen, die Temperatur zunächst annähernd mit heißem Wasser eingestellt und nur die letzten Zehntelgrade durch entsprechende Einstellung des Widerstandes erreicht. Man erzielt so für die Zeit der Messungen bequem die bei weitem ausreichende Temperaturkonstanz von 0,02—0,05°. Für Wechselstrom läßt sich mit derselben Schaltung eine außerordentlich einfache elektrolytische Heizvorrichtung betreiben. Als Elektroden dienen zwei Bleiplatten von 25 cm Länge und 5 cm Breite, als Elektrolyt Bleiazetatlösung. In einem Fünf-Liter-Stutzen kann man bei Verwendung einprozentiger Bleiazetatlösung leicht und rasch beliebige Temperaturen bis zu 100° erreichen. Auf längere Zeit als hier erforderlich erhält man sehr befriedigende Temperaturkonstanz, wenn man den Apparat mit Thermoregulator und Relais zum Ausschalten des Heizstromes versieht.

Zur Temperaturmessung diente ein in Zehntelgrade geteiltes, geeichtes Normalthermometer, das die Hundertstelgrade zu schätzen gestattete.

Zur Einfüllung der Lösungen in die Viskosimeter wurden in Zehntelkubikzentimeter geteilte Pipetten verwendet. Bei 20° aus irgendwelchen Gründen (Inhomogenität, zu hohe Viskosität) nicht einfüllbare Gemische wurden bei der niedrigsten Temperatur, die möglich war, mit vorgewärmten Geräten eingefüllt. Im allgemeinen ist das Füllvolumen auf einige Hundertstelkubikzentimeter genau; wenn die Viskosität auch bei höherer Temperatur sehr hoch ist (> 100), um einige Zehntelkubikzentimeter ungenau.

Die Viskosimeter waren bei den späteren Messungen zum Schutz gegen die Luft- und Atemkohlensäure auf beiden Seiten durch ein Natronkalkrohr abgeschlossen. Bei den Messungen vorher ist dieser Einfluß, wo er auftrat, berücksichtigt worden. Die Durchflußzeiten sind im allgemeinen das Mittel aus fünf Ablesungen. Der Temperaturkonstanz entspricht eine Genauigkeit der einzelnen Ablesungen innerhalb von 0,2—0,3 Sek.; vielfach betrug die erreichte 0,1 Sek. Die Dichten wurden mittels Ostwald-Spengler'scher Pyknometer bestimmt.

III. Viskositätsmessungen.

Tabelle VI. Viskositäten der Natriumoleat-Wasser-Gemische.

Messung Nr.:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
t° \ Proz. NaOl:	0	1	2	4	6	8	10	11	12	14	18	20	30	39,3
20	1,00	1,13	1,22	1,47	1,72	2,25	3,38	6,14	9,81	35,63	—	—	—	—
30	0,80	0,90	0,98	1,17	1,36	1,70	2,27	3,57	5,32	14,31	—	—	—	—
40	0,65	0,74	0,80	0,96	1,11	1,36	1,69	2,38	3,28	7,33	—	—	—	—
50	0,55	0,62	0,67	0,80	0,92	1,12	1,33	1,77	2,28	4,33	30,58	—	—	—
60	0,47	0,53	0,57	0,68	0,79	0,95	1,10	1,39	1,69	2,93	15,66	54	—	—
70	0,41	0,46	0,50	0,59	0,68	0,80	0,93	1,13	1,35	2,07	8,90	25	—	—
80	0,36	0,41	0,43	0,52	0,60	0,71	0,81	0,98	1,12	1,58	5,77	14,7	ca. 1000	ca. 600

Bemerkungen: Messung Nr. 11: Lösung bei 20° weiß getrübt, klärt sich zwischen 50 und 60°.
Messung Nr. 12: Trübes Gemisch, Klärung bei 70°.
Messung Nr. 13: Zweiphasig, trüb; bei 90° Klärung beider Phasen, aber nicht Homogenisierung.

Tabelle VII. Viskositäten der Phenol-Wasser-Gemische.

Messung Nr.:	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
t° \ Proz. Ph:	2,0	5,0	9,5	14,1	25,0	31,7	37,0	45,0	60,0	72,9	80,0	90,0	100
20	1,07	1,13	—	—	—	—	—	—	—	—	4,65	5,98	—
30	0,84	0,90	—	—	—	—	—	—	—	3,01	3,36	4,19	—
40	0,67	0,74	0,80	—	—	—	—	—	—	2,28	2,54	3,09	—
50	0,59	0,62	0,67	—	—	—	—	—	—	1,79	1,97	2,36	3,41
60	0,51	0,53	0,57	0,62	—	—	—	—	1,27	1,44	1,57	1,86	2,56
70	0,44	0,47	0,49	0,54	0,67	0,81	0,85	0,94	1,05	1,19	1,30	1,52	2,00
80	0,40	0,41	0,44	0,47	0,58	0,64	0,69	0,77	0,88	1,00	1,09	1,27	1,60

Bemerkungen: Messung Nr. 22 und Nr. 23: Kritische Erscheinungen bei 70°, Opaleszenz, Schwankungen der Durchflußzeiten um 0,7 bzw. 1 Sek.

Tabelle IX. Viskositäten der ternären Gemische.

Messg. Nr.	Gewichts-Proz. H_2O	NaOl	Phen	Viskosität bei der Temperatur 20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	Bemerkungen
34	95,00	1,00	4,00	1,22	0,95	0,79	0,65	0,55	0,48	0,43	
35	95,00	2,50	2,50	1,32	1,05	0,86	0,71	0,60	0,52	0,46	[schwindet.
36	95,00	4,00	1,00	1,50	1,17	0 95	0,80	0,68	0,60	0,53	bei 20° starke, reversible Trübung, die auch bei 80° nicht ganz ver-
37	94,97	4,50	0,53	1,52	1,19	0,97	0,81	0,69	0,61	0,54	bei 20° zwei flüssige Phasen, Klärung wie bei Nr. 36.
38	92,50	5,25	2,25	2,31	—	1,20	—	0,81	—	0,60	
39	92,48	6,03	1,49	3,69	—	1,37	—	0,84	—	0,62	bei niedr. Temperatur reversibel getrübt, Klärung zw. 40 und 60°.
40	92,51	6,74	0,75	2,89	—	1,38	—	0,86	—	0,63	bei niedr. Temperatur reversibel getrübt, Klärung zw. 60 und 80°.
41	90,00	2,50	7,50	1,58	1,22	0,98	0,82	0,68	0,59	0,52	
42	90,00	5,00	5,00	1,87	1,47	1,18	0,97	0,82	0,70	0,61	
43	90,00	6,00	4,00	2,17	1,62	1,29	1,05	0,88	0,75	0,66	
44	90,00	7,00	3,00	3,72	2,29	1,62	1,23	0,99	0,82	0,72	
45	90,00	8,00	2,00	10,44	4,26	2,33	1,53	1,14	0,94	0,77	
46	90,04	8,47	1,49	17,25	5,84	2,82	1,62	1,22	0,99	0,84	
47	90,00	8,75	1,25	15,91	6,35	2,81	1,73	1,27	0,99	0,84	
48	90,01	8,99	1,00	14,3	6,15	2,97	1,79	1,27	1,01	0,85	
49	90,01	9,49	0,50	8,61	3,99	2,33	1,59	1,28	1,01	0,84	
52	80,01	2,00	17,99	2,18	1,62	1,25	1,01	0,82	0,69	0,60	
53	79,99	6,00	14,01	2,81	2,16	1,68	1,37	1,13	0,96	0,82	
54	80,00	10,00	10,00	5,44	3,87	2,87	2,21	1,74	1,44	1,19	
55	80,01	13,99	6,00	98,1	38,9	18,44	9,95	5,97	3,90	2,73	
56	80,01	17,99	2,00	—	—	—	—	81,3	31,3	14,77	getrübt, klärt sich bei 50°.
57	80,01	18,99	1,00	—	—	—	—	105,7	40,9	17,8	die durch Erwärmen geklärte Lösung bleibt bei 20° klar, gelartig.
58	70,00	15,00	15,00	15,68	—	7,72	—	4,23	—	2,52	
59	69,69	21,22	9,09	—	—	ca. 157	—	49,1	—	17,1	[wieder trüb.
60	70,01	27,00	2,99	—	—	—	—	—	—	ca. 250	beim Erwärmen Klärung zwischen 60 und 70°, nach dem Abkühlen
61	60,65	3,93	35,42	3,88	2,80	2,08	1,62	1,29	1,05	0,88	
62	60,67	11,80	27,53	6,25	4,56	3,44	2,66	2,12	1,72	1,42	
63	60,65	19,67	19,68	17,20	12,25	8,95	6,69	5,11	3,98	3,14	
64	60,98	27,32	11,70	ca. 86	59,3	40,9	28,4	20,1	14,15	10,16	
65	60,66	35,41	3,93	—	—	—	—	—	ca. 213	89,0	zweiphasig, auch noch nach der Klärung zwischen 70 und 80°.
66	40,06	5,99	53,95	5,15	3,76	2,83	2,18	1,72	1,41	1,16	
66a	40,00	18,00	42,00	9,97	7,12	5,26	4,00	3,13	2,51	2,04	
67	39,99	30,00	30,01	23,20	16,05	11,57	8,67	6,58	5,13	4,10	[Homogenisierung.
68	40,10	35,94	23,96	—	—	23	15	11,05	8,36	6,40	bei 20° trüb, bei 40—50° zwei klare flüssige Phasen, darüber
69	40,36	41,75	17,89	—	—	—	—	—	—	—	stark getrübt und unmeßbar hochviskos, klärt sich auch bis 90° nicht.
70	19,97	8,00	72,03	7,14	5,05	3,76	2,84	2,24	1,80	1,48	
71	20,03	23,99	55,98	17,44	11,71	8,26	6,06	4,64	3,60	2,88	
72	19,98	40,01	40,01	45,9	29,46	19,91	14,08	10,34	7,82	6,09	
73	20,02	47,99	31,99	—	—	—	—	—	—	—	bei 90° gelartig, anscheinend homogen.
74	20,00	60,00	20,00	—	—	—	—	—	—	—	auch bei 90° noch völlig starr und nicht homogenisierbar.
75	15,0	51,7	33,3	—	—	—	—	—	—	—	gelartig, bei 90° homogenisierbar, bleibt auch nach dem Abkühlen
76	10	40	50	—	—	—	—	—	—	—	sehr hochviskos, aber homogen. [homogen.
77	10	60	30	—	—	—	—	—	—	—	inhomogen, auch bei 90° nicht homogenisierbar, beim Abkühlen Verstärkung der Trübung, starr bei allen Temperaturen.

I, d) Herstellung der Gemische.

Sämtliche Gemische wurden nach Gewichtsprozenten hergestellt.

1. Wasser: Sämtliche Lösungen wurden mit frisch ausgekochtem Leitfähigkeitswasser hergestellt.

2. Natriumoleat (= NaOl): Das Natriumoleat (Kahlbaum „reinst") wurde in der Abderhaldenschen Trockenpistole unter einem Druck von zirka 60 mm über siedendem Äthylalkohol mit Phosphorpentoxyd tagelang bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Lösung erfolgte in einem Stöpselkolben und wurde mit Wasser auf Milligramm aufgefüllt. Beim Abwägen und Übertragen erlitt das NaOl eine Gewichtszunahme von 0,1—0,2 Proz.

3. Phenol (= Ph): Phenol DAB5 (Kahlbaum) wurde im Vakuum mit der Widmerspirale (Greiner-Friedrichs'sche Schliffapparatur) destilliert; von dem konstant siedenden Anteil wurde die jeweils zur Herstellung einer Lösung nötige Menge in einer der austarierten Vorlagen aufgefangen, auf der analytischen Waage abgewogen und Wasser auf Milligramm genau in der erforderlichen Menge zugegeben. Eine Probe dieses Phenols schmolz scharf bei 41,3° und erstarrte bei 40° vollkommen, war also sehr rein.

4. NaOl-Ph-Wasser-Gemische: Zur Herstellung dieser Gemische wurde zunächst die nötige Menge einer zirka 80prozentigen wässerigen Phenollösung im Kolben abgewogen, dann das NaOl und die nötige Wassermenge zugegeben. Die höher konzentrierten Gemische wurden nicht sofort verwendet, sondern es wurde ihnen gestattet, sich über Nacht zu homogenisieren.

Tabelle VIII.
Viskositäten der Natriumoleat-Phenol-Gemische.

t° \ Messung Nr.:	31	32	33
t° \ Proz. NaOl:	10,0	15	20,0
60	4,07	5,3	—
70	3,07	3,9	—
80	2,40	3,1	4,2

Bemerkungen: Die Klärung der Lösung 31 erfolgt zwischen 50 und 60°, die der Nr. 32 oberhalb 60°, der Nr. 33 oberhalb 85°.

Tabelle X. Zeitliche Änderung der Viskosität von Natriumoleat-Wasser-Gemischen.

Stunden seit der Herstellg.	Nr. 15 Proz. NaOl: 6,00	16 10,00	17 12,00	
3	1,75	4,51	10,54	bei 20°
4,5	1,75	4,57	10,84	
6	1,75	4,61	11,08	
13	1,75	4,80	11,39	
26	1,72	5,23	12,80	
27,5	1,72	5,26	13,02	
29	1,12	2,14	3,64	bei 40°
30,3	0,79	1,26	1,72	bei 60°
31,5	0,61	0,78	1,09	bei 80°

Nach 13 Stunden wurden die Lösungen in 30 Min. auf 80° erwärmt, 20 Min. bei dieser Temperatur gehalten und dann der Abkühlung überlassen. Beim Erhitzen ging die sich im Laufe der Messungen immer mehr verstärkende Trübung zurück und trat nach dem Abkühlen nicht mehr mit derselben Stärke wie vorher auf.

Tabelle XI. Zeitliche Änderung der Viskosität bei ternären Gemischen.

In der Tabelle ist unter $\frac{\Delta\eta}{\Delta h}$ die Änderung der Viskosität mit der Zeit, ausgedrückt als Differenzenquotient, angegeben.

50) 90,0 Proz. H_2O, 8,0 Proz. NaOl, 2,0 Proz. Ph.

t°	h Std.	η	$\frac{\Delta\eta}{\Delta h}$
20	0,00	10,43	0,3
20	0,67	10,63	
Ausführung der Messung 45, dann rasch von 80° auf 20° mit Eiswasser gekühlt.			0,5
20	5,17	12,73	0,05
20	9,75	12,97	0,2
20	10,17	13,04	0,02
20	20,83	13,30	0,3
20	21,33	13,43	
30	23,33	5,01	
40	24,17	2,58	
50	24,67	1,63	
60	25,17	1,19	0,3
70	25,67	0,95	
80	26,25	0,81	
In Eiswasser auf 20° abgekühlt.			
20	26,67	14,76	0,6
20	26,92	14,85	
In Eiskochsalzmischung zum Erstarren gebracht. Die Kristallisation läuft von einem Punkte durch das Gefäß. 15 Min. im Bade belassen, dann rasch auf 20° erwärmt. Das aufgetaute Gemisch ist eine trübe Emulsion mit diskreten Teilchen.			—0,1
20	28,00	14,72	0,2
20	28,25	14,08	—2,5
Durch kurzes Eintauchen in heißes Wasser geklärt, geringe Trübung.			
20	28,40	15,18	
Nochmals angewärmt, bei höherer Temperatur ist die Lösung ganz klar, wird aber beim Abkühlen wieder etwa opalisierend.			0,6
20	28,67	15,35	

IV. Viskosität von Natriumoleat-Wasser-Gemischen mit geringem Säurezusatz.

Die angegebenen Mengen von 10^{-5} n Essigsäure in Kubikzentimeter und von in Substanz zugegebener Borsäure beziehen sich auf 10 g Lösung (Tab. XII, XIII).

V. Wechselwirkung des Natriumoleats und Phenols in wässeriger Lösung.

a) Analytisches.

Methode der Phenolbestimmung: Zur Phenolbestimmung wurde das jodometrische Koppe-

Fortsetzung Tab. XI:

51) 90,0 Proz. H_2O, 8,0 Proz. NaOl, 2,0 Proz. Ph. Einfluß der Meßzwischenzeiten.

t°	h Std.	η	$\frac{\Delta\eta}{\Delta h}$
20	7,42	10,21	0,08
20	10,58	10,46	
80	11,08	0,80	0,5
80	11,25	0,80	
In Eiswasser abgekühlt auf 20°.			
20	11,58	10,99	0,4
20	11,67	11,03	
In Eiskochsalzmischung abgekühlt. Die Lösung erstarrt unter stetigem Wachsen von Viskosität und Trübung, bis sie fest und undurchsichtig geworden ist. Nach dem Auftauen ist sie in derselben Weise heterogen wie die vorhergehende.			—0,3
20	12,42	10,83	0,2
Durch rasches Erwärmen geklärt, bleibt nach dem Abkühlen etwas opalisierend.			
20	12,67	11,18	
Von neuem eingefroren, dann zehn Stunden sich selbst überlassen. Die Lösung sieht aus wie die nach dem Auftauen erwärmte.			0,02
20	23,00	11,38	
Atemluft hindurchgeblasen.			1,2
20	23,17	11,58	

schaar'sche Verfahren in einer etwas abgeänderten Form verwendet. Während nach der ursprünglichen Methode zu der Phenollösung ein normales Bromat-Bromid-Gemisch zugegeben, nach starkem Ansäuern 15 Min. gewartet und dann mit Thiosulfat nach Zusatz von Kaliumjodid zurücktitriert wird, wurde hier zunächst von Kaliumbromidlösung, deren Gehalt annähernd bekannt war, eine voraussichtlich überschüssige Menge zugegeben, dann mit 10 ccm 24prozentiger Salzsäure angesäuert (bei einem Gesamtvolumen von 50—100 ccm) und n/10 Kaliumbromatlösung aus der Bürette zufließen gelassen. Wenn etwa die Hälfte der nötigen Menge zugeflossen ist, tritt eine blasse gelbe Färbung auf, die beim Umschütteln in einigen Augenblicken unter Bildung eines weißen Schleiers von Tribromphenol verschwindet. Bei weiterer Zugabe unter Schütteln erfolgt dann die Niederschlagsbildung augenblicklich, so daß deren Beendigung durch das Auftreten der Farbe des freien Broms bei einem Überschuß von wenigen Zehntelkubikzentimeter Bromatlösung angezeigt wird. Bedingung für diese rasche Niederschlagsbildung ist die angegebene hohe Säurekonzentration. Nach Zusatz von noch zirka 0,5 ccm Bromatlösung wird einmal bei verschlossenem Kolben kräftig durchgeschüttelt und dann der Überschuß, durch 0,5 g Kaliumjodid in freies Jod umgesetzt, mit n/10 Thiosulfatlösung zurücktitriert. Durch die Änderung des Verfahrens werden Zeit und Reagenzien, namentlich das teure Kaliumjodid, von dem man bei einem größeren Überschuß von Brom beträchtlich mehr zugeben muß, gespart; außerdem besteht, wie blinde Titrationen zeigten, bei dem ursprünglichen Verfahren die Gefahr, daß beim Öffnen des Stöpselkolbens etwas von dem in größerer Menge vorhandenen Brom verdampft. Die Übereinstimmung der Bestimmungen untereinander beträgt zirka 0,02 bis 0,05 mg Phenol.

b) Verteilungskoeffizient.

Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten zwischen der wässerigen NaOl-haltigen Phenollösung und Tetrachlorkohlenstoff wurde so durchgeführt, daß je 50 ccm der Lösung und 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff in einem engen Stöpselzylinder zusammengegeben, dann vorsichtig durchmischt und über Nacht zur Zerstörung der unvermeidlich sich bildenden Emulsion stehengelassen wurden. Der Phenolgehalt wurde in der Tetrachlorkohlenstoff-Phase bestimmt, zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten wurde von der Ausgangsphenolkonzentration der durch das freie Alkali des in der Lösung enthaltenen Natriumoleats[7]) gebundene Teil in Abzug gebracht.

87) 1 Proz. Ph, 99 Proz. Wasser: 25 ccm der CCl_4-Phase verbrauchen 44,01 ccm n/10 $KBrO_3$-Lösung, entsprechend einem Gehalt von 0,2759 Proz. Ph.

[7]) Zu den Versuchen wurde statt des für die Viskositätsmessungen benutzten Natriumoleats „Kahlbaum, reinst", das nicht mehr erhältlich war, eine andere Sorte verwendet. Sie enthielt 8,9 Proz. Na (theor. 7,6 Proz.), davon 0,64 Proz. als NaOH, 0,75 Proz. als Na_2CO_3.

Tabelle XII. Gemische mit Säurezusatz entsprechend dem Phenolgehalt in Lösungen mit 10 Proz. (NaOl + Ph) Gesamtgehalt. Meßtemperatur 30°.

Nr.	NaOl Proz.	η der NaOl-Lösung	Lösung enthält Es. ccm	η der Lösung mit Es.	Proz. der Visk. der NaOl-Lösung	c_{H+} entspr. der von Proz. Ph	η der NaOl + Ph-Lösung	Proz. der Visk. der NaOl-Lösung
77	8,0	1,70	1,51	1,68	99	2,0	4,26	250
78	8,0	1,70	3,00	1,79	105	—	—	—
79	8,5	1,78	1,10	1,85	103	1,5	5,84	328
80	9,0	1,90	0,75	2,13	112	1,0	6,15	324
81	9,5	2,05	0,37	2,45	120	0,5	3,99	195
			mg Bs.					
82	8,0	1,70	23,5	1,85	109	2,0	4,26	250

Bemerkungen: Die Lösungen 77, 78, 79 und deutlich geringer 80 waren leicht getrübt und schieden über Nacht etwas Bodensatz ab, Lösung 81 war klar.

Tabelle XIII. Gemische mit Säurezusatz entsprechend dem Phenolgehalt der Lösungen mit 20 Proz. (NaOl + Ph) Gesamtgehalt. Meßtemperatur 80°.

Nr.	NaOl Proz.	η der NaOl-Lösung	Lösung enthält Es. ccm	η der Lösung mit Es.	Proz. der Visk. der NaOl-Lösung	c_{H+} entspr. der von Proz. Ph	η der Lösung NaOl + Ph	Proz. der Visk. der NaOl-Lösung
83	18,0	5,8	5,54	6,8—7,3	ca. 126	2,0	14,7	254
84	18,0	5,8	1,00	6,6—7,2	ca. 124	—	—	—
85	19,0	8,9	2,75	10,8—11,4	ca. 128	1,0	17,8	200
			mg Bs.					
86	19,0	8,9	16,4	10,6—12,7	ca. 142	1,0	17,8	200

Bemerkungen: Die Durchflußzeit aller vier Lösungen nimmt mit der Zeit zu. Bei Messung 83 schien das Gleichgewicht erreicht. Die Einzelablesungen im Abstand von ca. fünf Min. ergaben 180,0, 182,6, 185,0, 187,5, 190,0, 191,3, 191,2 ,191,0, 191,0, 191,1. Bei den übrigen Lösungen erstreckt sich die Zunahme über einen zu langen Zeitraum, um sie bis zum Ende verfolgen zu können. Beim Vergleich von Messung 85 und 86 ist zu beachten, daß Nr. 85 über eine Stunde, Nr. 86 dagegen über drei Stunden verfolgt wurde.

88) 1 Proz. NaOl, 1 Proz. Ph, 98 Proz. Wasser: 10 ccm der CCl_4-Phase verbrauchen 12,39 ccm n/10 $KBrO_3$-Lösung, entsprechend einem Gehalt von 0,1942 Proz. Ph.

89) 9 Proz. NaOl, 1 Proz. Ph, 90 Proz. Wasser: 25 ccm der CCl_4-Phase verbrauchen 4,98 ccm n/10 $KBrO_3$-Lösung, entsprechend einem Gehalt von 0,0312 Proz. Ph. Diese Lösung zeigte die stärkste und beständigste Emulsionsbildung. Über Nacht war bis auf einen ganz geringen Rest die Emulsion auch hier verschwunden.

Berechnung des Verteilungskoeffizienten:

Versuch Nr.		87	88	89
Zusammensetzung der Lösung	Proz.	1 Ph	1NaOl/1Ph	9NaOl/1Ph
Phenol durch NaOH gebunden	Proz.	—	0,0253	0,2279
Phenol in CCl_4-Phase	Proz.	0,2759	0,1942	0,0312
Phenol in H_2O-Phase	Proz.	0,7241	0,7805	0,7408
$F = c_{CCl_4}/c_{H_2O}$		0,3810	0,2488	0,0421

c) Wasserdampfdestillation und Ätherextraktion.

Die Durchführung sowohl der Wasserdampfdestillation wie der Ätherextraktion des Phenols in Gegenwart von Natriumoleat bereitete große experimentelle Schwierigkeiten infolge der Neigung der wässerigen Natriumoleatlösungen, bei der Destillation überzuschäumen und bei der Extraktion sich mit dem Äther zu emulgieren. Außerdem ist die exakte analytische Bestimmung des Phenols dadurch erschwert, daß auch in der wässerigen Lösung die Doppelbindung der Ölsäure teilweise mit Brom reagiert. Zahlreiche Vorversuche ermöglichten es, diese Fehlerquellen teils durch geeignete Versuchsbedingungen, teils durch eine empirisch begründete Methode der Analysenberechnung weitgehend auszuschalten. Da die Ergebnisse aber trotzdem nur annähernd als quantitativ anzusehen sind, wird auf die Darstellung der entwickelten Methodik verzichtet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle XIV zusammengefaßt.

Die Menge des Phenols, die durch den Gehalt des NaOl an freiem Alkali gebunden wird (Spalte „Ph durch NaOH gebunden"), nimmt nur bei den Messungen Nr. 92 und 93 beträchtliche Größe an. Wenn man hier diesen, in Prozenten vom Gehalt der Lösung an Phenol ausgedrückten Anteil zu dem dazu addiert, der im Destillat und Extrakt gefunden wurde, so ergeben sich Werte von derselben Größe wie bei den anderen Messungen.

Bei Messung 95 waren die experimentellen Schwierigkeiten infolge des hohen Seifengehaltes besonders groß.

Tabelle XIV. Verteilung des Phenols aus NaOl-haltigen Gemischen.

Nr.	Lösung enthält Proz.	Ph durch NaOH gebund.	Wasserdampfdestillat. I	Wasserdampfdestillat. II	Ätherextraktion I	Ätherextraktion II
90	5 NaOl/15 Ph	0,9	94,5 97,6	96,7 99,1	94,3 95,1	94,8 95,9
91	10 NaOl/10 Ph	2,6	95,1 99,3	95,2 98,6	91,5 95,7	91,0 94,6
92	18 NaOl/ 2 Ph	26,1	66,6 98,0	74,1 103,5	67,3 98,6	51,1 102,1
93	36 NaOl/ 4 Ph	26,1	69,3 101,0	62,4 —	57,3 93,3	67,6 100,1
94	12 NaOl/28 Ph	1,2	96,6 97,4	96,4 97,1	(92) (94)	91,2 93,0
95	30 NaOl/30 Ph	2,6	90,3 101,3	87,2 99,0	90,6 97,6	87,2 97,2

Bemerkungen: Die Tabelle enthält unter „Wasserdampfdestillation" bzw. „Ätherextraktion" bei jeder Messung in der ersten Zeile die im Destillat bzw. Extrakt, in der zweiten Zeile die in Extrakt bzw. Destillat und Rückstand zusammen gefundene Menge Phenol, ausgedrückt in Prozenten der in dem Gemisch vorhandenen Phenolkonzentration.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 13. März 1904 zu Pirna in Sachsen als Sohn des damaligen Gerichtsassesors Ludwig Saechtling († 1917) und seiner Frau Else geb. Brüning. Ich besuchte das humanistische Gymnasium in Dresden und Zittau i. Sa., wo ich im Frühjahr 1923 die Reifeprüfung ablegte. Danach war ich bis zum Herbst 1924 in Reichenau bei Zittau als Lehrling der Färberei und Appreturanstalt C. Lindemann tätig.

Vom Wintersemester 1924/25 bis zum Sommersemester 1926 studierte ich die Chemie an der Universität Tübingen, wo ich auch den ersten Teil des Verbandsexamens ablegte. Ich beteiligte mich dort an den Vorlesungen und Übungen der Herren Prof. Bülow, Fischbeck, Gerlach, Meisenheimer.

Das Wintersemester 1926/27 und das Sommersemester 1927 verbrachte ich an der Technischen Hochschule zu Dresden, wo ich teilnahm an den Vorlesungen und Übungen der Herren Prof. Dember, Haller, König, Lottermoser, E. Müller, Naetsch, Scholl, Steinkopf.

Das Wintersemester 1927/28 und das Sommersemester 1928 war ich Studierender der Universität Leipzig, wo ich auch mein Studium mit dem zweiten Teil des Verbandsexamens abschloß. Ich nahm Teil an den Vorlesungen und Übungen der Herren Prof. Hantzsch, Le Blanc, Rassow, Schingnitz, Stobbe, Weissberger.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt vom November 1930 bis zum Oktober 1931 in der Chemischen Abteilung des pathologischen Instituts des Charité-Krankenhauses in Berlin.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor der Chemischen Abteilung des pathologischen Instituts der Charité, Herrn Prof. P. Rona, meinen aufrichtigsten Dank abzustatten für seine rege Anteilnahme und seine liebenswürdige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Dr. J. Weichherz danke ich wärmstens für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielfachen Anleitungen und Bemühungen während deren Durchführung.